(19) OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMÂNIA

(11) RO 128801 B1
(51) Int.Cl.
A61K 6/09 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2012 01026**

(22) Data de depozit: **18/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2017** BOPI nr. **1/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2013 BOPI nr. **9/2013**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE "VICTOR BABEȘ" TIMIȘOARA**, *STR. PIAȚA EFTIMIE MURGU NR.2, TIMIȘOARA, TM, RO*

(72) Inventatori:
• **BORCAN FLORIN**, *STR.INTRAREA CUCULUI NR.3, SC.A, AP.6, TIMIȘOARA, TM, RO;*
• **ȘOICA CODRUȚA**, *STR. GENERAL ȘTAVRESCU NR. 34, TIMIȘOARA, TM, RO;*
• **ȘERBAN FLORIȚA**, *STR. LEONARD NR. 10A, AP. 11, TIMIȘOARA, TM, RO;*
• **GĂLUȘCAN ATENA**, *STR.GHEORGHE DOJA NR.3, TIMIȘOARA, TM, RO;*
• **JUMANCA DANIELA**, *STR.CAREI NR.1E-1F, TIMIȘOARA, TM, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
F. BORCAN, CRISTINA DEHELEAN, A. ANGHEL, "*OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF POLYETHER-URETHANE NANOSTRUCTURES - A POSSIBLE DRUG CARRIER SYSTEM*", ANNALS OF WEST UNIVERSITY OF TIMIȘOARA, SERIES OF CHEMISTRY, VOL. 20 (1), PP. 41-46, 2011; K. BOUCHEMAL, S. BRIANCON, E. PERRIER, H. FESSI, I. BONNET, N. ZYDOWICZ, "*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE AND POLY(ETHERURETHANE) NANOCAPSULES USING A NEW TECHNIQUE OF INTERFACIAL POLYCONDENSATION COMBINED TO SPONTANEOUS EMULSIFICATION*', *INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS*, VOL. 269, PP. 89-100, 2004

(54) **VEHICUL POLIETER-RETANIC PENTRU TRANSPORTUL TRANSDERMIC AL UNOR COMPUȘI FARMACEUTICI UTILIZAȚI ÎN STOMATOLOGIE**

Examinator: **dr. chimist CONSTANTINESCU ADELA**

Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 128801 B1

Invenția se referă la un vehicul polieter-uretanic, utilizat pentru transportul prin piele al unor compuşi farmaceutici folosiți în medicină şi stomatologie, cu activitate antibacteriană şi anticancerigenă cunoscută.

Aceşti compuşi farmaceutici sunt caracterizați printr-o solubilitate scăzută în apă, ceea ce afectează activitatea lor biologică.

F. Borcan, Cristina Dehelean, A. Anghel, în *Obtaining and characterization of polyether-urethane nanostructures - a possible drug carrier system,* Annals of West University of Timisoara, Series of Chemistry 20 (1), 2011, 41-46, descriu nanostructuri polieteruretanice obținute prin policondensarea interfacială a unei componente izocianice cu o componentă hidroxilică, în prezența unui agent tensioactiv, la 40˚C.

K. Bouchemal, S. Briancon, E. Perrier, H. Fessi, I. Bonnet, N. Zydowicz, *Synthesis and characterization of polyurethane and poly(etherurethane) nanocapsules using a new technique of interfacial polycondensation combined to spontaneous emulsification,* International Journal of Pharmaceutics 269 (2004), 89-100, prezintă sinteza şi caracterizarea nanocapsulelor de poliuretan sau poli(eteruretan) prin tehnica policondensării interfaciale între o componentă izocianică şi o componentă hidroxilică, în prezența unui agent tensioactiv, combinată cu emulsionarea spontană.

Aceste produse prezintă următoarele dezavantaje: conțin structuri polimerice cu formă alungită, care favorizează depunerea pe vasele de sânge şi distribuirea în organism cu o viteză redusă, afectând biodisponibilitatea compuşilor farmaceutici încorporați; sinteza acestora s-a realizat utilizând ca agenți tensioactivi esteri ai sorbitanului, care conduc la produse finite ce rețin apă şi împiedică uscarea “cimentului dentar”.

Problema tehnică a invenției constă în furnizarea unor produşi utilizați în tratamentul stomatologic, care să asigure o biodisponibilitate crescută şi toxicitate redusă, cu obținerea unor efecte rapide şi locale.

Această problemă tehnică s-a rezolvat prin furnizarea vehiculelor polieter-uretanice capabile să asigure transportul trans-dentinar al substanțelor active farmaceutic, prin utilizarea unor cantități mici de agent tensioactiv care conduce la reducerea toxicității.

Cercetarea a avut ca suport financiar grantul de cercetare CNCS-UEFISCDI-PNII-PD-586/2010.

Materiile prime ale sintezei vehiculului polieter-uretanic includ două componente majore: A - componenta hidroxilică, ce este un amestec de polietilenglicol, dioli cu molecula mică (mono-etilenglicol şi 1,4-butandiol), cu rol de extenderi de lanț, şi o substanță tensioactivă; B - componenta izocianică, ce este un prepolimer pe bază de hexametilendiizocianat sau izoforondiizocianat.

Sinteza s-a realizat într-un microreactor confecționat din sticlă de tip borosilicat, cu capacitatea de 100 ml, echipat cu un agitator magnetic cu turație variabilă, un sistem de reglare automată a temperaturii de încălzire, şi un dispozitiv de condensare a vaporilor.

Cele două componente se amestecă în raport molar de 1,2:1, cu o viteză de agitare de 400...600 rot/min, la o temperatură de 35...45˚C, timp de 4 h. Pentru caracterizarea vehiculului polieter-uretanic rezultat, s-au utilizat: un microscop electronic de baleiaj, un calorimetru cu scanare diferențială, un analizor pentru studiul mărimii şi stabilității vehiculului, iar toxicitatea a fost evaluată folosind celule stem mezenchimale şi un sistem de investigație dermato-cosmetică pentru evaluarea modificărilor parametrilor pielii de şoarece de laborator fără păr (rasa CD 1 Nu/Nu).

Astfel, morfologia şi forma particulelor au fost examinate cu un microscop electronic de baleiaj Hitachi 2400 S la 10 kV, folosind un aparat de acoperire în strat subțire Bio-Rad SC 502 şi o presiune a aerului de 1,3...13 mPa. Analizele termice s-au efectuat cu un calorimetru cu scanare diferențială Mettler-Toledo 821e de 30...300˚C, intervalul de

stabilitate al grupei uretanice. Mărimea, potențialul zeta şi indicele de eterogenitate s-au studiat pe un analizor Zetasizer Nano la diluții de 1:5000 (v/v) realizate în duplicat. Testele pe celule stem mezenchimale s-au făcut după prelevarea de măduvă osoasă şi realizarea unor paşi specifici, din care enumerăm: centrifugare, tratare cu mediu de proliferare, incubare, reînsămânțare şi stocare. Pentru estimarea viabilității celulelor în prezența vehiculului polieter-uretanic a fost folosită metoda CellTiter-Blue, care constă în măsurarea unui semnal fluorescent, rezultat al abilitații celulelor vii de a reduce resazurinul la resorufin.

Pentru testele pe piele de şoarece, au fost utilizate 9 femele de 8 săptămâni, din rasa CD 1 Nu/Nu. Pe spatele acestora s-a aplicat timp de patru săptămâni, de trei ori pe săptămână, câte 50 µl soluție 2...3% suspensie de vehicul polieter-uretanic. După 30 min de la fiecare aplicare au fost măsurate: pierderea de apă transdermică, *p*H-ul pielii, nivelul de melanină şi eritem utilizând un sistem MPA5 Courage-Khazaka, dotat cu sondă Tewameter®TM300, Skin-*p*H-meter®PH905, respectiv, Mexameter®MX18.

Se cunoaşte că prin poliadiție interfacială se pot obține nano- şi micro- structuri utilizate ca vehicule de transport transdermic al unor substanțe active. Pentru aceasta s-au utilizat diverşi monomeri (acid acrilic, alchil-cianoacrilați, clorura acidului tereftalic, toluilendiizocianat, dietilentriamină, dimetilendiamină, hexametilendiamină) şi substanțe tensioactive (sodiu-lauril-sulfat, fosfogliceride, fosfatidilcoline, sorbitan-trioleat, sorbitan-monolaurat), cu scopul de a îmbunătăți stabilitatea termică, foto-oxidativă şi solubilitatea unor substanțe medicamentoase. Procesul preferat de ancorare a substanței active de vehiculul de transport este înglobarea fizică sau încapsularea în interiorul gol al vehiculului, deoarece, prin legături chimice între aceştia, ar fi afectate grupele funcționale ale substanței active şi, astfel, ar fi diminuată activitatea biologică.

Pielea îndeplineşte prin stratul cornos o funcție de barieră pentru protejarea organelor interne față de substanțele din mediul înconjurător. Astfel, mărimea şi lipofilicitatea vehiculelor de transport transdermic sunt factorii cei mai importanți care determină capacitatea de a penetra stratul cornos al pielii. Pe de altă parte, s-a descoperit că nanoparticulele (vehicule de transport cu dimensiuni mai mici de 100 nm) prezintă efecte toxice neobişnuite şi neobservate în cazul unor particule cu dimensiuni superioare. În cazul tuturor particulelor, s-a observat că, cu cât sunt mai mici, cu atât au mai mare raportul suprafață/volum, ceea ce determină o reactivitate chimică, respectiv, o activitate biologică mult crescute. Nanoparticulele (ca vehicule de transport) cu reactivitate chimică crescută conduc la creşterea concentrației radicalilor liberi.

Dezavantajele produselor cunoscute ca vehicul transdermic pentru substanțe active constau în:

- posibilități limitate de reglare a dimensiunii şi stabilității;
- cantitate mare de substanțe tensioactive folosite, în general fiind raportată utilizarea unor amestecuri de substanțe tensioactive (în tandem hidrofil-hidrofob);
- obținere de vehicule de transport anorganice greu biodegradabile, cu posibilitate scăzută de eliminare, respectiv, tendința crescută de acumulare în organism, ceea ce conduce la toxicitate;
- degradare la compuşi cancerigeni sau/şi mutageni a unor vehicule poliuretanice bazate pe diizocianați aromatici care conferă în general proprietăți fizice superioare, dar sunt susceptibile la degradări *in vivo* până la amine aromatice cu caracter cancerigen demonstrat.

Transferul transdermic al unor compuşi farmaceutici în stomatologie are loc la nivel gingival, dar nu este considerat cel mai eficace din cauza spălării rapide şi continue a gingiilor de către salivă. Astfel, mai mult decât administrarea transdermică a compuşilor farmaceutici, în stomatologie, pentru a obține efecte rapide şi locale, se utilizează administrarea trans-dentinară, care asigură o biodisponibilitate crescută şi o toxicitate redusă.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- vehiculul polieter-uretanic se caracterizează printr-un conținut scăzut de substanțe tensioactive, şi este lipsit de aditivi (catalizatori) sau promotori de sinteză (inițiatori de polimerizare), ceea ce micşorează costurile de fabricație şi impactul asupra organismului;
- vehiculul polieter-uretanic este biocompatibil cu organismul uman şi biodegradabil, prezentând o degradare la compuşi netoxici;
- dimensiunea vehiculului polieter-uretanic se plasează între domeniul nano şi micro.

Invenția este ilustrată de următoarele exemple de realizare:

Exemplul 1

Se prepară faza organică prin obținerea unei soluții formate din 1,5 g hexametilendiizocianat şi 20 g acetonă, menținută sub agitare şi termostatată la 40˚C. Se prepară faza apoasă prin amestecarea următoarelor componente: 0,5 g mono-etilenglicol, 0,5 g 1,4-butandiol, 1 g polietilenglicol, 40 g apă şi 1,5 g substanță tensioactivă, poligliceril-4-izostearat (Isolan GI34), menținută sub agitare şi termostatată la 40˚C. Faza organică este injectată în fază apoasă într-un raport molar de 1/1,2, sub agitare magnetică cu o viteză de 600 rot/min, la o temperatură de 40˚C. Are loc o emulsionare spontană, însoțită de coprecipitarea vehiculului, iar agitarea se menține pentru definitivarea structurii polimerice pentru 4 h. Solvenții se îndepărtează prin evaporare, menținând probele în strat subțire (3 mm grosime), la 60˚C, pentru 12 h. Produşii de sinteză sunt spălați şi centrifugați de trei ori cu un amestec apă:acetonă în raport volumetric de 1:1.

Prin microscopie electronică de baleiaj, s-a observat o uşoară tendință de aglomerare a vehiculelor, care, la analizele termice, s-au caracterizat printr-o degradare la o temperatură mult superioară celei de topire. Tot din analiza termică s-a observat prezența tranziției vitroase care sugerează caracterul predominant cristalin al probelor. Măsurătorile de mărime şi potențial zeta au indicat obținerea unui vehicul polieter-uretanic de 520...580 nm, cu un potențial de 29...32 mV şi un indice de eterogenitate de 0,2. Evaluarea toxicității pe celule stem mezenchimale, respectiv, prin teste pe piele de şoarece nu au indicat variații de valoare specifice unor compuşi nocivi.

Exemplul 2

Se prepară un vehicul polieter-uretanic în condițiile din exemplul 1 de realizare a invenției, cu deosebirea că această componentă izocianică este un prepolimer pe bază de izoforondiizocianat, iar substanța tensioactivă este gliceril-polietilenglicol-ester (Labrasol).

Microscopia electronică, degradarea termică şi testele de toxicitate au furnizat rezultate similare exemplului 1 de realizare a invenției. Măsurătorile de mărime şi potențial zeta au indicat obținerea unui vehicul polieter-uretanic de 260...320 nm, cu un potențial de 31...36 mV şi un indice de eterogenitate de 0,2.

Exemplul 3

Se prepară un vehicul polieter-uretanic în condițiile din exemplul 1 de realizare a invenției, cu deosebirea că substanța tensioactivă este macrogolglicerol-ricinoleat (Cremophor EL).

Microscopia electronică, degradarea termică şi testele de toxicitate au furnizat rezultate similare exemplului 1 de realizare a invenției. Măsurătorile de mărime şi potențial zeta au indicat obținerea unui vehicul polieter-uretanic de 215...265 nm, cu un potențial de 32...38 mV şi un indice de eterogenitate de 0,3.

Revendicări

1. Vehicul polieter-uretanic, biocompatibil şi biodegradabil, având dimensiunea de 520...580 nm, realizat prin reacții chimice de interfață între o componetă izocianică şi una hidroxilică, în prezența unui surfactant, perfectate într-un microreactor discontinuu cu agitare magnetică, la o temperatură de 40˚C, la un raport molar de 1,2:1.

2. Vehicul polieter-uretanic, biocompatibil şi biodegradabil, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectiva componentă izocianică este un prepolimer pe bază de hexametilendiizocianat, iar raportul molar componentă hidroxilică:izocianică este de 1,2:1.

3. Vehicul polieter-uretanic, biocompatibil şi biodegradabil, conform revendicărilor 1 şi 2, **caracterizat prin aceea că** substanța tensioactivă este poligliceril-4-izostearat, respectiv, macrogolglicerol-ricinoleat, şi este în proporție de 2...3% din volumul total.

4. Vehicul polieter-uretanic, biocompatibil şi biodegradabil, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectiva componentă izocianică este un prepolimer pe bază de izoforondiizocianat, iar substanța tensioactivă este gliceril-polietilenglicol-ester.

Editare şi tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții şi Mărci
sub comanda nr. 573/2017

(19) OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ŞI MĂRCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) **RO 128753 B1**

(51) Int.Cl.
C22B 5/12 (2006.01);
C21B 13/00 (2006.01);
C21B 11/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2011 01310**

(22) Data de depozit: **05/12/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2017** BOPI nr. **11/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2013 BOPI nr. **8/2013**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREŞTI - CENTRUL DE CERCETARE ACPC ROMÂNIA**,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, CORP ED-004, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **STĂNĂŞILĂ VIRGIL CORNELIU**, *(DECEDAT), RO;*
• **STĂNĂŞILĂ OCTAVIAN**, *ALEEA FĂUREI NR. 8, VILA 11, AP. 9, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **ŞTEFĂNOIU HORAȚIU GEORGE**, *STR. PAJUREI NR.11, BL.F4, SC.B, AP.40, SECTOR 1, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **ŞTEFĂNOIU DAN**, *STR. BĂICULEŞTI NR.19, BL.D9, AP.50, SECTOR 1, BUCUREŞTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 120412 B1; US 3135598; GB 1489602

(54) **PROCEDEU ŞI INSTALAȚIE DE REDUCERE A UNOR PULBERI DE MINEREU DE FIER**

Examinator: **ing. ARGHIRESCU MARIUS**

Orice persoană are dreptul să formuleze în scris şi motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 128753 B1

Invenția se referă la un procedeu şi la o instalație de reducere a minereului de fier pentru producerea de pulbere de fier moale, fără carbon, folosind ca agent reducător hidrogenul.

Invenția are aplicabilitate în industriile siderurgică şi chimică.

Se cunoaşte procedeul H-IRON referitor la producerea de pulbere de fier la presiuni mari, de peste 30 de bari, în atmosferă de hidrogen pur. Minereul de fier cu granulație între 40 şi 800 μm este introdus într-un cuptor rotativ, reducerea având loc în trei trepte de fluidizare, atingând un grad de reducere de 98%. Pulberea este piroforică şi trebuie supusă unei pasivizări prin recoacere la 800˚C în atmosferă de hidrogen. Dezavantajul procedeului îl constituie consumul energetic specific de peste 18 GJ/t Fe şi, totodată, consumul de oxigen tehnic costisitor.

O altă soluție cunoscută este cea din documentul **WO/2004/067784**, în care se propune un proces pentru a produce burete de fier şi apoi pulbere redusă de fier, prin care oxidul de fier şi agentul reducător solid sunt mărunțiți şi stocați alternativ în spirală. Dezavantajul constă atât în gradul scăzut de utilizare a gazului reducător, cât şi în utilizarea de oxigen tehnic.

Se mai cunoaşte şi tehnologia Hoeganaes de producere de pulbere de fier, aplicată şi la o întreprindere din Buzău, prin care se utilizează fier vechi topit, pulverizat, răcit, formând o pulbere brută, călită în atmosferă de hidrogen, care apoi este mărunțită şi măcinată într-un produs fin de fier. Dezavantajul este că s-au constatat acumulări de pulbere pe suprafețe plate, şi accidente cauzate de aprinderea pulberii, care este combustibilă şi dificil de controlat.

Mai apropiată de actuala propunere de invenție este cea din brevetul **RO 121605/2007**, conform căreia producerea de pulbere metalică este asociată cu producere de hidrogen din apa separată după dezoxidarea în pat fluidizat a minereului de fier, prin folosirea de agent reducător gazos, format din CO şi H_2. Fierul obținut este reoxidat cu abur care se disociază, generând hidrogen pur. Dezavantajul principal constă în utilizarea insuficientă a agentului reducător.

Mai este cunoscut, de asemenea, documentul **RO 120412 B1**, care prezintă un procedeu şi o instalație de reducere a oxizilor de fier din pulberi de minereuri, cenuşi piritice şi/sau țunder cu dimensiuni mai mici de 3 mm, folosind ca sursă de căldură şi agent reducător hidrogenul, realizat prin fazele de: încălzire a materiei prime de la 20˚la 370˚C, cu căldură recuperată de la produsul final, continuarea încălzirii până la 500...750˚C cu căldură generată de un combustibil secundar, rezultat din procesele de dezoxidare produse, minereul încălzit trecând printre nişte piese în formă de lambda dispuse în strat orizontal pe toată secțiunea de curgere, şi cedând căldură gazului metan care se descompune în C şi H_2 de reducere a minereului într-o cameră de reducere cu piese în formă de lambda, dispuse în strat orizontal, instalația de aplicare a procedeului cuprinzând două schimbătoare de căldură cu piese în formă de lambda dispuse în strat orizontal, şi ventilator de vehiculare a unui agent termic gazos, şi un schimbător de căldură cu țevi şi piese în formă de lambda.

De asemenea, documentul **US 3135598** prezintă un procedeu de reducere a minereului de fier cu gaz reducător, constând în hidrogen preîncălzit care poate conține până la 20% şi CO, N_2, CH_4, prin circularea acestui gaz în contracurent cu minereul care coboară gravitațional prin nişte camere de reducere preliminară, la temperatura de 300...400˚C, de reducere la temperatură joasă, de 450...600˚C, şi de reducere la temperatură înaltă, de 700...900˚C, căldura minereului redus fiind recuperată într-o cameră de recuperare a căldurii, prin care circulă în contracurent gazul de reducere care astfel este reîncălzit.

Mai este cunoscut şi documentul **GB 1489602**, care prezintă un procedeu şi o instalație de producere a buretelui de fier prin trimiterea minereului de fier de redus într-un cuptor vertical, în contracurent cu un gaz reducător precum hidrogenul, trimis prin pasaje radiale, produşii de reacție fiind colectați, partea metalică fiind separată, iar partea oxidică fiind reîncălzită şi readusă la gura de încărcare, şi reintrodus în camera de reducere.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este cea a producerii de pulbere de fier, prin reducerea cu hidrogen a oxizilor de fier procurați din industria siderurgică, mărunțiți la granulația uzuală, cu nişte mijloace simple şi ieftine, dar eficiente, care să permită utilizarea în mod economic a unei temperaturi de reducere completă a oxizilor de fier de maximum 600˚C, în camera de reducere.

Conform invenției, procedeul propus rezolvă problema tehnică enunțată şi atenuează dezavantajele menționate ale celorlalte soluții prin aceea că, într-o primă fază, făina de minereu de fier, relativ uscată, este măcinată sau preluată gata măcinată de la o întreprindere siderurgică, la o granulație cuprinsă între 20 şi 250 μm, fără peletizare. Se înlătură astfel măcinarea finală a fierului moale, obținut pe alte căi, operație care ar conduce la formarea de lamele/particule turtite, şi nu de mici granule. Se realizează totodată controlul debitelor şi menținerea unui anumit nivel al stratului de minereu. Ansamblul reactorului de producere de pulbere de fier se prezintă ca un paralelipiped vertical, izolat termic la exterior, pentru a reduce disipările de căldură, în condițiile unei temperaturi interioare de maximum 600˚C. Făina de minereu intră într-un buncăr dotat cu un încălzitor, care foloseşte gaze de ardere produse în exteriorul instalației. Pentru controlul curgerii minereului, acesta trece printr-un proces de sitare, cu amplitudinea şi perioada reglabile. Făina de minereu este preîncălzită la 570˚C cu gaze de ardere produse în exteriorul instalației. Vracul respectiv de făină este susținut de un ansamblu de trei site.

Deplasarea alternativă a sitei mijlocii asigură desfacerea eventualelor aglomerări de minereu şi reglarea debitului de făină, prin reglarea amplitudinii şi frecvenței mişcării alternative, realizată în plan orizontal. Făina căzută în particule separate pe ansamblul celor trei site formează un strat cu grosime variabilă în jurul unei medii de 10 mm. Pentru dezoxidarea minereului de fier, se foloseşte hidrogenul, care asigură absența carbonului din pulberea de fier finală. Reacția de dezoxidare cu hidrogen este $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$, de fapt $Fe_2O_3 + 15H_2 + 12H_2O = 2Fe + 12H_2O + 3H_2O$, cu hidrogen recirculat, generat într-un gazogen alăturat instalației, şi necesitând circa 0,6 m^3_n H_2/kg Fe. Oxidarea H_2 asigură doar 1548 din cele 1758 kcal/kg Fe necesare; pentru restul de 210 kcal/kg Fe plus disipările, estimate la circa 10 kcal/kg Fe, totalizând 220 kcal/kg Fe ≅ 0,25 kWh/kg Fe, se introduce suplimentar energie electrică. O variantă constă în cedarea de căldură prin intermediul unor benzi/panglici de Kanthal de 4 x 0,3 mm, aşezate în trei straturi paralele, pe câte o jumătate din secțiunea de deplasare a minereului, în fiecare strat dintre cele trei, legate în paralel; cele două jumătăți sunt, de asemenea, legate în paralel.

Într-o altă variantă, în site se descarcă, cu frecvență variabilă, un condensator electric, ce asigură alimentarea relativ uniformă şi continuă cu energie a stratului, cât să se acopere necesarul menționat de energie. În acest fel, la tensiunea nominală a rețelei, se cedează tocmai 0,25 kWh/kg Fe. Aşadar, consumul necesar de energie este asigurat 88% sub formă termică şi 12% pe cale electrică. În spațiul de sub primul strat de site, particulele de făină întâlnesc agentul reducător, aflat în proporție de 79% H_2 + 21% H_2O, la finele evoluției acestuia. La partea superioară a zonei de făină dispersată se evacuează agentul reducător, care este condus la un răcitor, unde se răceşte în final la circa 35˚C, pentru a permite condensarea şi evacuarea apei în fază lichidă. Hidrogenul se reîncălzeşte cu căldura pe care a cedat-o în cursul răcirii, şi se reintroduce, împreună cu hidrogen generat de gazogen, în reactorul de pulbere de fier, în masa de fier dezoxidat, printr-un distribuitor din țevi perforate. Făina se depune într-un strat de circa 10 mm grosime pe un alt ansamblu de site, cu amplitudinea şi frecvența de asemenea reglabile, şi cu control al nivelului făinii, în care se realizează dezoxidarea propriu-zisă, prin aport de căldură necesară desfăşurării reacțiilor. Cele două spații de sub ansamblurile de site, cu particule separate, relativ depărtate unele

de altele, contribuie la organizarea circulației verticale a H_2 şi a vaporilor de H_2O, formați şi recirculați. Minereul preîncălzit la 580˚C intră în spațiul de jos, în contact cu H_2, de la gazogen şi cel recirculat, introdus printr-un distribuitor, iar din spațiul de sus iese amestecul gazos $H_2 + H_2O$. Într-un schimbător de căldură superior, amestecul se răceşte, cu gaze de ardere sau cu aer atmosferic, de la 570˚C la circa 80˚C. Suplimentar, cu un consum de gheață sau zăpadă, se mai răceşte la 15˚C. Apa condensată, împreună cu apa din gheață/zăpadă şi cu praful colectat din minereu, se elimină, iar H_2 „uscat" se recirculă. Amestecul hidrogenului provenit de la gazogen cu cel de la un schimbător de căldură din exterior, unde se reține apa, este preîncălzit la circa 580˚C şi introdus în plan orizontal în masa de pulbere de minereu redus, printr-o rețea de țevi distribuitoare, cu rolul de a-l repartiza uniform la ieşirea din vracul de pulbere, şi de a finaliza eventualele dezoxidări. La trecerea H_2 prin minereu, diagrama de echilibru a reducerii oxizilor de fier cu H_2 arată că, la 572˚C, doar maximum 21% din H_2 se oxidează, generând H_2O. Acoperitor se poate considera că reacționează doar 19% din H_2, restul de 81% nefiind oxidat. Amestecul de 81% H_2 şi 19% H_2O se răceşte în schimbătorul menționat, de la 570˚C la cele circa 15˚C.

Condensarea apei îi reduce participația în fluxul de H_2 până la 0,17 kg apă/m^3_n H_2. Făina de pulbere de fier dezoxidată cade liber şi are contact cu hidrogenul reducător proaspăt, contribuind la desăvârşirea reducerii. Ea se colectează într-un buncăr inferior, trecând mai întâi printr-un răcitor cu gaze de ardere răcite în încălzitorul de minereu, şi cu puțină apă cu gheață. Pulberea răcită este colectată apoi într-o cutie metalică etanşă, care se racordează la o pompă de vidare, cu scopul eliminării hidrogenului rămas în masa de pulbere. După aceea, se introduce argon, care, fiind monoatomic, pătrunde uşor prin porii pulberii de fier şi în spațiul intergranular. După un timp de relaxare de câteva minute, pulberea de fier depiroforizată se poate încărca în pungi sau saci, fiind trimisă la utilizator.

Procedeul propus în cadrul invenției prezintă următoarele avantaje:

- instalația este ecologică, fiind excluse emisiile de CO, iar cele de CO_2 şi alte noxe sunt minimizate;
- se utilizează minereul siderurgic uzual, fără peletizare şi fără a face o remăcinare a produsului final;
- se intensifică procesele termochimice de dezoxidare a minereului de fier, cu creşterea suprafeței de reacție şi cu intensificarea schimbului de căldură;
- hidrogenul este recirculat, ceea ce asigură o utilizare aproape completă a agentului reducător;
- se reduc neuniformitățile temperaturilor în strat, fapt care face ca procesele să decurgă la temperaturi relativ constante;
- durata proceselor este mult mai redusă decât în cazul altor tehnologii;
- pulberea de fier rezultată este nepiroforică şi fără carbon, ceea ce o face foarte utilă în industrie, la producerea de piese sinterizate, electrozi de sudură, obținere de aliaje în oțelării etc.; în ultimul timp, pulberea de fier este utilizată la neutralizarea apelor reziduale şi la creşterea profitabilă şi ecologică a algelor, ca şi la eliminarea sulfului din unii combustibili în industria petrochimică; de asemenea, se poate obține pulbere ultrafină de fier, utilizată în industria farmaceutică;
- instalațiile care vor aplica procedeul sunt compacte, ocupând o suprafață mică de teren, fiind realizate cu materiale indigene, fără costuri mari de investiție şi exploatare.

În continuare, se dă un exemplu de instalație de producere a 20 kg/h pulbere de fier, din 29 kg/h minereu de fier, în legătură cu figura ce reprezintă o secțiune.

Minereul de fier uscat, cu granulația între 20 şi 250 μm şi cea medie mai mare de 40 μm, aflat într-un buncăr **1**, cade în particule separate pe un ansamblu de site **2**, formând un strat cu grosime variabilă în jurul unei medii de 10 mm. Sitele au ca scop controlul debitului şi menținerea unui anumit nivel al stratului de minereu. Se prevăd trei site orizontale.

Cea din mijloc, cu 900 ochiuri/cm^2, este mobilă, cu alternanță, şi permite trecerea tuturor granulelor sub 200 μm. Celelalte două site, deasupra şi sub cea mobilă, au rolul de a reduce antrenarea minereului departe de sita mobilă. În scopul obținerii unei eficiențe înalte, procesul de dezoxidare se va desfăşura în jurul temperaturii de 572˚C. Pentru asigurarea unei temperaturi relativ uniforme, fluxul de hidrogen reducător, de circa 0,6 m^3_n/kg Fe, traversează uniform straturi subțiri de minereu cu viteze sub viteza de antrenare, de 0,2 m/s, a particulelor mai mari de 18 μm, reprezentând 5% din masa de minereu. Se evită astfel înfundarea de conducte cu particule fine de minereu, iar schimbul de căldură între agentul reducător şi vracul de minereu se realizează pe suprafețe orizontale, prin straturi de minereu suficient de subțiri, astfel încât căderea de presiune să fie de ordinul zecilor de milimetri coloană de apă. Prin oxidarea hidrogenului cu oxigen din minereu se produc circa 9,6 kg apă, şi prin minereu trebuie vehiculați 9,6/0,17 = 56,7 m^3_n H_2/h, la care se adaugă vapori de apă recirculați. Viteza gazelor este de circa 0,2 m/s. Consumul de energie este asigurat în proporție de 88% termic, iar restul de 12% introduse suplimentar necesită 5 kW, pentru a produce cele 20 kg Fe/h. Spațiul **3** de sub ansamblurile de site contribuie la organizarea circulației verticale a H_2 şi a vaporilor de apă formați şi recirculați. Minereul preîncălzit la circa 580˚C într-un încălzitor **9** intră într-un spațiu gol **5**, de peste 10 cm înălțime, unde se realizează un strat de minereu cu grosimea de circa 3 cm. Acesta este străbătut de fluxul de hidrogen, introdus printr-un distribuitor **4**, efectuându-se dezoxidarea. În acest strat se află trei rânduri de benzi/panglici din Kanthal, dimensionate astfel ca la tensiunea nominală de 220 V să cedeze 5 kW, care să asigure deficitul de căldură neacoperit de puterea calorifică a hidrogenului „ars" în cursul dezoxidării minereului. Fiecare panglică este dispusă în forma mai multor rezistențe legate în paralel, realizând două grupuri formate din câte trei rezistențe, legate de asemenea în paralel. Panglicile sunt dispuse în benzi paralele, cu lățimea pe verticală. Dintr-un spațiu **7** iese amestecul gazos H_2 + H_2O. Într-un schimbător de căldură superior, în sine cunoscut, amestecul se răceşte de la 570˚C la circa 80˚C şi suplimentar la 15˚C, cu consum de gheață sau zăpadă. Apa condensată, împreună cu apa din gheață/zăpadă şi cu praful colectat din minereu, se elimină, iar H_2 uscat se recirculă. Amestecul hidrogenului provenit de la gazogen cu cel de la un schimbător de căldură din exterior, unde se reține apa, este preîncălzit la circa 580˚C şi introdus în plan orizontal în masa de pulbere de minereu redus, printr-o rețea de țevi distribuitoare, cu rolul de a-l repartiza uniform la ieşirea din vracul de pulbere şi de a finaliza eventualele dezoxidări. Hidrogenul ajunge la un răcitor ce reține apa şi îl separă pentru recirculare. Aşadar, întrucât reacția de oxidare a hidrogenului cu oxigenul extras din minereu, cu formare de apă, are loc doar parțial, în proporție de circa 20%, în scopul creşterii eficienței utilizării hidrogenului, amestecul de hidrogen şi abur este răcit la 15˚C, astfel ca participația celor 20% de vapori să condenseze. Hidrogenul este recirculat, fiind reîncălzit după separarea de abur cu căldura cedată de amestecul inițial, într-un schimbător cunoscut în sine, şi amestecat cu hidrogen proaspăt. În acest mod, creşte utilizarea hidrogenului teoretic la 100% şi nu doar 80%, ca la procedeele cunoscute. Apa este separată şi evacuată în faza lichidă odată cu măruntul de fier sub 20 μm, evacuat ca nămol (împreună cu apa în exces). Încălzitorul **9** este format din piese/cutii metalice de 500x150x14 mm, cu câte un racord de intrare a gazelor de ardere la 650˚C în partea inferioară, cu diametrul interior de peste 10 mm, şi cu câte un racord de ieşire a gazelor la 60˚C în partea superioară. Prin cutiile încălzitorului circulă gaze de ardere care se răcesc de la 650 la 50˚C, încălzind minereul de la 20˚C la 620˚C. Hidrogenul, format din cel proaspăt şi cel recirculat, este distribuit printr-o rețea de țevi subțiri, la circa 15 mm sub nivelul liber al pulberii de fier, minereu dezoxidat. Stratul de pulbere străbătut serveşte atât la uniformizarea distribuției hidrogenului, cât şi la desăvârşirea dezoxidării minereului. Pulberea de fier cu 575˚C continuă coborârea şi este răcită într-un răcitor **6** imersat în vracul de pulbere, având o construcție similară cu

cea a încălzitorului de minereu **9**. Ca agenți de răcire, se folosesc gaze de ardere de circa 75˚C ieşite din încălzitorul de minereu, care vor evolua între 45˚C şi 550˚C. Răcirea pulberii de fier poate continua până la 35˚C într-un schimbător cu apă, amplasat în tronsonul inferior al instalației. Pulberea având 80˚C, se colectează într-un recipient, de exemplu, de circa 20 kg, reprezentând producția pe o oră a instalației. Din acest recipient se extrage hidrogenul cu o pompă de vid, prin realizarea unui vacuum avansat, sub 1 mbar (100 Pa). Se va evacua atât hidrogenul dintre granule, cât şi cel aflat în porii granulelor. După 15 min, în recipient se introduce argon, care, fiind monoatomic, pătrunde relativ uşor în porii granulelor, înlocuind hidrogenul şi vaporii de apă. Pulberea de fier răcită şi depiroforizată este trimisă la utilizator. Instalația mai cuprinde un schimbător exterior de căldură, al cărui rol este acela de a răci amestecul de 80% H_2 + 20% H_2O, în vederea condensării şi eliminării apei în faza lichidă. Necesarul de hidrogen pentru dezoxidarea minereului, la evoluție integrală, fiind de 0,6 m^3_n H_2/kg Fe, prin instalație trebuie să circule (100/20)x12 = 60 m^3_n H_2/h. S-a stabilit anterior că viteza de antrenare a particulelor cu granulație sub 40 μm este de 0,2 m/s, ceea ce conduce la o secțiune de curgere ascensională verticală a amestecului gazos reducător de 60x(1+600/273)/(3600x0,2) = 0,24 m^2. Această secțiune poate fi stabilită la 0,5x0,5 m^2, întreaga construcție a schimbătorului fiind metalică. În schimbător intră un amestec de 48m^3_n/h H_2 şi 15m^3_n/h H_2O. Din amestec, prin răcirea sa finală la 30˚C, rezultă 48 m^3_n/h H_2 şi 3 m^3_n/h vapori de apă, care sunt încălziți în schimbător, de la 30˚C la 580˚C, cu un consum de circa 9000 kcal/h. Această căldură, furnizată de amestecul gazos inițial, îl răceşte de la 580˚C la 150˚C. Hidrogenul recirculat în reactorul de pulbere de fier se amestecă apoi cu alți 12 m^3_n H_2/h, furnizați de gazogenul extern, iar ansamblul de 60 m^3_n H_2/h constituie agentul reducător al minereului. Cei 48 m^3_n/h H_2 + 3 m^3_n/h vapori de apă trec printr-un plan separator de picături de apă, fiind aspirați şi comprimați de un compresor, care îi refulează la partea inferioară a schimbătorului de căldură menționat. Se prevede un indicator **8** pentru controlul nivelului minereului, şi un separator de picături de apă, pentru evitarea antrenării acestora de către hidrogenul aspirat de un compresor, cunoscut în sine.

Revendicări

1. Procedeu de reducere a unor pulberi de minereu de fier, cu hidrogen circulat în contracurent cu pulberea de minereu de fier care cade gravitațional printre nişte spații de mărimea unor ochiuri de trecere, formate de rețele metalice dispuse în plan orizontal, într-o cameră de reducere în care minereul este încălzit la o temperatură mai mare de 500˚C şi apropiată de 600˚C, obținută prin intermediul unui încălzitor ce valorifică energia unor gaze de ardere produse în exteriorul instalației, minereul redus cedând căldura hidrogenului de reducere recirculat, cu separarea a 20% apă rezultată din oxidarea hidrogenului, prin intermediul unui schimbător de căldură ce răceşte amestecul hidrogen-vapori de apă, apa separată fiind evacuată împreună cu nămolul provenit de la particulele fine de fier, hidrogenul recuperat fiind recirculat prin reîncălzire şi amestecat cu hidrogen proaspăt, **caracterizat prin aceea că** procesul de dezoxidare are loc la o temperatură de circa 572˚C, rețelele metalice utilizate în camera de reducere reprezintă un ansamblu de câte trei site orizontale, dintre care cea din mijloc are circa 900 ochiuri/cm^2, este mobilă şi vibrează, permițând trecerea tuturor granulelor sub 200 μm, celelalte două site având rolul de a reduce antrenarea minereului departe de sita mobilă, iar fluxul de hidrogen reducător este ales de circa 0,6 m^3_n/kg Fe, corespondent unei viteze de traversare a straturilor subțiri de minereu de 0,2 m/s, sub valoarea de antrenare a particulelor mai mari de 18 μm, astfel încât schimbul de căldură între agentul reducător şi vracul de minereu să se realizeze pe suprafețe orizontale, prin straturi de minereu suficient de subțiri, într-un interval de timp corespunzător reducerii complete a acestuia.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în scopul suplimentării cu 12% a energiei necesare asigurării reacției de dezoxidare, se utilizează nişte rezistențe electrice sub forma a trei benzi/panglici din Kanthal, dimensionate astfel încât, la tensiunea nominală a rețelei, să cedeze energia corespunzătoare deficitului de căldură neacoperit de hidrogenul „ars" în cursul dezoxidării minereului.

3. Procedeu conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** pulberea de fier având circa 80˚C se colectează într-un recipient din care se extrage hidrogenul cu o pompă de vid, prin realizarea unui vacuum avansat, sub 100 Pa, după câteva minute, în recipient fiind introdus argon care înlocuieşte hidrogenul şi vaporii de apă din porii granulelor pulberii de fier care, după răcire şi depiroforizare, poate fi trimisă la utilizator.

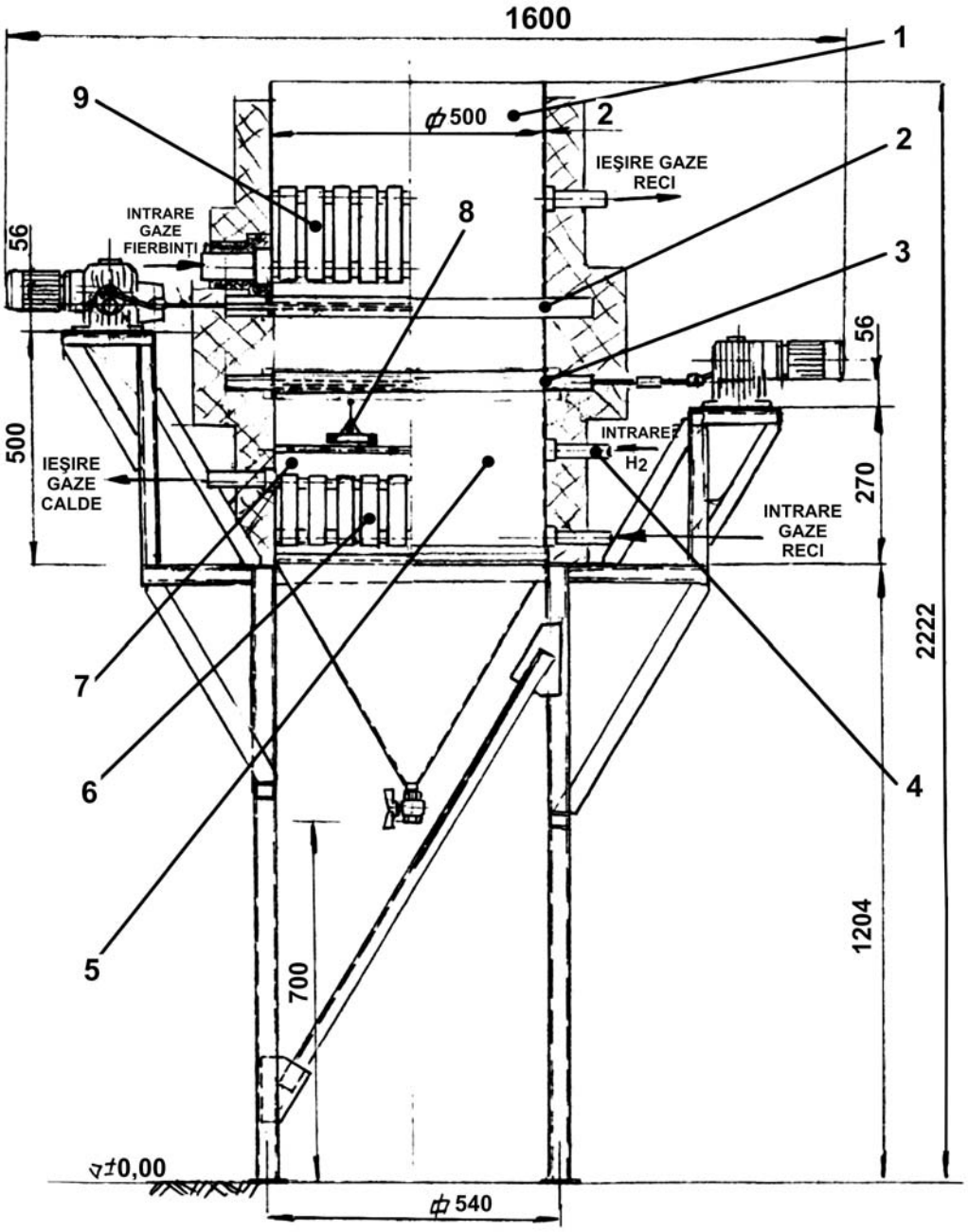
4. Procedeu conform revendicării 1 sau 3, **caracterizat prin aceea că**, în scopul suplimentării cu 12% a energiei necesare asigurării reacției de dezoxidare, se descarcă apoi cu frecvență reglabilă un condensator electric prin stratul de minereu, pentru cedare de energie electrotermică stratului de minereu.

5. Instalație de reducere a unor pulberi de minereu de fier, de aplicare a procedeului conform uneia dintre revendicările de la 1 la 3, cuprinzând un buncăr (**1**) de minereu, o cameră de reducere (**3**) cu rețele metalice dispuse în plan orizontal, pentru formarea de straturi de minereu, un încălzitor (**9**) de preîncălzire a minereului, utilizând temperatura unor gaze de ardere, un distribuitor (**4**) de hidrogen şi un schimbător de căldură tip răcitor (**6**) de condensare şi separare a apei şi de răcire a pulberii de fier, **caracterizată prin aceea că** rețelele metalice din camera de reducere (**3**) reprezintă un ansamblu de site orizontale, dintre care cea din mijloc este mobilă şi are circa 900 ochiuri/cm^2, încălzitorul (**9**) de preîncălzire a minereului este format din piese/cutii metalice de 500x150x14 mm, cu câte un racord de intrare a gazelor de ardere la 650˚C în partea inferioară, cu diametrul interior de peste

10 mm, şi cu câte un racord de ieşire a gazelor la 60˚C în partea superioară, iar într-un spațiu gol (**5**) de sub acest încălzitor (**9**) sunt fixate trei rânduri de benzi/panglici din Kanthal, conectate la o sursă de curent electric, şi dimensionate astfel ca la tensiunea nominală a rețelei să asigure deficitul de căldură neacoperit de puterea calorifică a hidrogenului „ars" în cursul dezoxidării minereului.

6. Instalație conform revendicării 4, **caracterizată prin aceea că** fiecare panglică din Kanthal din spațiu gol (**5**) este dispusă sub forma multor rezistențe legate în paralel, realizând două grupuri formate din câte trei rezistențe legate, de asemenea, în paralel, panglicile fiind dispuse în benzi paralele, cu lățimea pe verticală.

(51) Int.Cl.
C22B 5/12 (2006.01);
C21B 13/00 (2006.01);
C21B 11/00 (2006.01)



Editare şi tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenţii şi Mărci
sub comanda nr. 572/2017