



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00389**

(22) Data de depozit: **27/06/2019**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2021** BOPI nr. **7/2021**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2019 BOPI nr. **11/2019**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE INDUSTRIALĂ INCD - ECOIND, STR. DRUMUL PODU DÂMBOVIȚEI NR. 71-73, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **CEPROMIN S.A., STR. 22 DECEMBRIE NR. 37A, DEVA, JUDEȚUL HUNEDOARA, HD, RO**

(72) Inventatori:

- **DINU LAURENȚIU RĂZVAN, STR. CERNIȘOARA 21-25, BL.60, AP.19, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **MANEA ELISABETA, STR.BAIA DE ARIEȘ, BL.12, NR.7, AP.7, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **NIȚOI INES, STR.SERG.MAJ.CARA ANGHEL NR.9, BL.C 56, SC.A, AP.10, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **CRISTEA NICOLAE IONUȚ, ALEEA CETATEA VECHE NR.2, BL.41, SC.3, ET.3, AP.55, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BUMBAC COSTEL, STR. BÂRSĂNEȘTI NR.6, BL.154, SC.2, ET.6, AP.68, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **PASCU LUOANA FLORENTINA, STR. PLUTONIER RADU GHEORGHE NR.38, BL.VN8, PARTER, AP.3, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **LEHR BLAZIU CAROL, STR. NICOLAE CARAMFIL NR. 50, BL. 11A, SC. 1, AP. 10, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ONCU VOICU, STR.22 DECEMBRIE, BL.11, AP.65, DEVA, HD, RO;**
- **MOGA MARINELA, STR. ÎMPĂRATUL TRAIAN, BL.16, SC.B, ET.1, AP.11, DEVA, HD, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- EP 0250626 A1; EP 2955161 A1;**
- US 5735098**

(54) **PROCEDEU DE VALORIFICARE A DEȘEULUI REZULTAT DE LA EPURAREA APELOR DE MINĂ PRIN PRECIPITAREA IONULUI SULFAT**

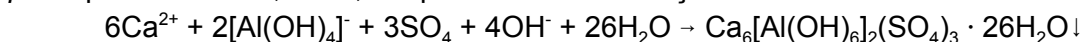


RO 133716 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de valorificare a deșeurii rezultat de la faza de
precipitare a ionului sulfat ca etringit a procesului de epurare a apelor de mină și anume prin
3 utilizarea deșeurii ca adaos în compoziția unor materiale compozite cu rol de umplutură și
întârziator de ardere.

5 Este cunoscut că epurarea apelor de mină și a apelor uzate industriale acide având
un conținut variabil de metale grele sub formă de sulfați se face de regulă cu hidroxid de
7 calciu, pentru precipitarea metalelor ca hidroxizi și precipitarea parțială a sulfatului ca gips
și, atunci când este necesară obținerea unei concentrații finale de ion sulfat mai mică decât
9 1500 mg/L, se poate realiza precipitarea ionului sulfat sub formă de sulfoaluminat de calciu,
majoritar etringit, $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, ca fază suplimentară, uneori precedată, în
11 funcție de tehnologia aplicată, de cristalizarea asistată, cu însămânțare, a sulfatului de calciu
ca gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

13 Ionul sulfat precipită ca etringit în prezența ionilor de calciu și aluminat, la valori ale
pH cuprinse între 11,3...12,3 după următoarea reacție chimică:



Etringitul și alți sulfoalumiinați formați se elimină din sistem ca deșeu, nămol care conține și
17 cantități mici de carbonat de calciu, gips, hidroxid de magneziu și metale grele în urme.
Cantitatea de deșeu de etringit formată va depinde de concentrația de ion sulfat remanent
19 în soluție după fazele anterioare de epurare și de concentrația în apa de mină, și, deoarece
nu se atinge în general concentrația corespunzătoare echilibrului de precipitare a sulfatului
21 de calciu, poate fi de până la 3000...4500 mg/L, dacă în proces nu se utilizează și procedeu
de cristalizare a gipsului asistată, cu însămânțare cu gips, după care concentrația de ion
23 sulfat rămâne de 1500...1700 mg/L. În orice caz, cantitatea de deșeu rezultat la faza etringit
este mare, 4,3 kg pentru 1 kg de ion sulfat precipitat și, raportat la volumul de apă tratată,
25 este comparabilă sau depășește cantitatea de deșeu tip nămol rezultat la fazele de
precipitare metale.

27 Procedee pentru epurarea apelor uzate industriale și a apelor de mină în scopul
îndepărtării ionilor sulfat prin metoda precipitării sub formă de etringit, procedee care
29 utilizează diferite surse de aluminiu, sunt descrise, de exemplu, de către brevetul
EP 0250626 B1, conform căruia se utilizează aluminat de calciu, de către brevetul
31 **DE 3709950**, conform căruia se utilizează aluminat de sodiu sau aluminat de calciu sau de
brevetul **WO 98/055405**, conform căruia se utilizează fie aluminat de calciu fie aluminat de
33 sodiu, sulfat de aluminiu, clorură de aluminiu sau azotat de aluminiu din care se produce
hidroxid de aluminiu utilizat în proces.

35 Procedeele menționate mai sus, au ca dezavantaje costurile de operare ridicate
datorate costurilor reactivilor utilizați și celor aferente depozitării conforme a deșeurii de
37 etringit produs, dar și lipsei valorificării acestor deșeuri. Se cunosc și procedee de precipitare
a sulfatului ca etringit care propun valorificarea deșeurii rezultat. Documentul de brevet
39 **EP 2955161 A1** se referă la un procedeu de precipitare a sulfatului cu aluminat tricalcic din
care rezultă ca deșeu etringit și alte forme de sulfoalumiinați de calciu și prevede valorificarea
41 deșeurii ca adaos la fabricația cimentului sau valorificarea ca produs coagulant sau
neutralizant pentru epurarea apelor uzate. Documentul de brevet **WO 2015162540 A1**
43 descrie un proces de recuperare a hidroxidului de aluminiu din deșeu de etringit rezultat prin
precipitarea sulfatului din apa uzată cu reutilizare în proces, concomitent cu valorificarea
45 deșeurii de etringit ca agent de precipitare a metalelor și a ionului fosfat din apa de tratat.
Totuși, aceste procedee au dezavantajul complexității în operare și lipsei altor posibilități de
47 valorificare a deșeurii de etringit rezultat prin aceste procedee.

RO 133716 B1

Este de asemenea cunoscută utilizarea unor materiale ca hidroxid de aluminiu, hidroxid de magneziu, hidrotalcit, carbonați în structura unor materiale compozite ca agenți de umplură cu rol de ignifugare și întârziatori de ardere, mecanismul de acțiune fiind eliminarea de apă și eventual dioxid de carbon, la temperaturi specifice, cu efect de diluare a gazelor de piroliză, răcire prin descompunere endotermă și formare de cruste care împiedică accesul gazelor de piroliză către atmosfera oxidantă.

Obiectivul invenției este de a reduce dezavantajele procedeelor menționate, prin valorificarea deșeurilor de etringit rezultat prin precipitarea ionului sulfat cu aluminați din ape de mină, în scopul de a crește suportabilitatea economică a proceselor de tratare a apelor de mină.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a găsi o nouă utilizare pentru deșeurile de etringit rezultat la epurarea apelor de mină, printr-un procedeu de recuperare și utilizare a acestuia în materiale compozite ca umplură și întârziatori de ardere.

Materialele ignifugate nu pierd proprietatea de a arde, ci produc doar o întârziere a aprinderii și, după aprindere, o încetinire a procesului de ardere prin suprimarea flăcării și o stingere mai rapidă a jarului. După inițierea cu o flacără din exterior a arderii, datorită întârziatorului de ardere, aceasta nu produce suficiente gaze combustibile sau căldură, flacăra nu se autoîntreține și se va stinge după retragerea flăcării inițiatoare. Cu referire la deșeurile de etringit, eliminarea apei de hidratare poate sta la baza unui prim mecanism de întârziere a flăcării, dacă deșeurile, uscate la temperaturi sub 40...50°C, ar fi încorporate într-un material compozit, obținut, dar și utilizat la temperaturi mai mici decât cele care determină descompunerea constituenților deșeurilor și eliminarea apei. Etringitul elimină prin încălzire, într-o primă fază, până la maximum 150°C, apa de hidratare, apa zeolitică și de asociație, echivalentă cu 26 mol H₂O pentru 1 mol etringit, 37,3% masic.

Procedeu, conform invenției, constă în precipitarea cu hidroxid de calciu a metalelor grele din apa de mină și parțial a sulfatului ca gips, la pH = 8,5...11,5, apa fiind separată prin decantare, urmată de cristalizarea din apă a gipsului, cu însămânțare cu gips recirculat 5...15 g/L, apa cu o concentrație de ion sulfat de 1500...1700 mg/L fiind separată prin decantare, urmată de precipitarea sulfatului din apă ca etringit, folosind fie aluminat de calciu, fie aluminat de sodiu, fie hidroxid de aluminiu proaspăt precipitat, doza de aluminiu fiind de 0,19...0,25 g Al pentru 1 g de ion sulfat precipitat, la pH = 11,3...12,3, sub agitare timp de 30...120 min și cu adaos de hidroxid de calciu pentru menținerea valorii pH, obținându-se deșeurile sub formă de nămol care conține etringit, care se deshidratează, separat de alte nămoluri de la epurare, prin filtrare pe un filtru presă și se usucă la aer pe un pat de uscare sau în cuptor rotativ cu aer cald, la o temperatură de maximum 50°C, după care se macină cu o moară cu bile sau cu o moară cu cuțițe, până la o granulometrie cu un diametru caracteristic median d₅₀ = 1...10 μm. Conform invenției, deșeurile de etringit se valorifică sub formă de material de umplură și întârziatori de ardere prin încorporarea sa în materiale compozite, produse prin amestecarea mecanică a 25...50 părți de deșeu, 10...30 părți de fibră de sticlă și 40...60 părți, ca nevolatile, de rășină de policondensare sau de polimerizare cu întăritori și acceleratori, urmată de formare în matrită și întărire prin reticularea rășinii care se realizează fie la rece, fie la temperatură de maximum 130°C, cel mai bine la maximum 100°C, cu sau fără presare.

Prin aplicarea procedurii conform invenției se obțin următoarele avantaje:

- scăderea cantității de deșeurile produse la epurarea apelor de mină care necesită depozitare;
- costuri reduse de recuperare;
- produsul recuperat se folosește ca atare ca umplură în materialul compozit;
- obținerea de beneficii financiare și scăderea costului de ansamblu al procesului de epurare a apelor de mină;

RO 133716 B1

1 - materialele compozite obținute se pot utiliza ca mase de presare de uz general sau
ca produse tip pastă și mastic pentru construcții și pardoseli rezistente la foc.

3 În continuare se dă un exemplu de realizare a procedurii conform invenției, în
legătură și cu fig. 1, care ilustrează descompunerea termică a deșeurilor de etringit.

5 Exemplu

7 Se referă la un compozit obținut conform invenției, rășină epoxi cu adaos anorganic,
9 pentru care s-a testat influența compoziției și a temperaturii de reticulare finală asupra
rezistenței la ardere și a proprietăților de autostingere. Materialele pe bază de rășină
11 epoxidică cu adaosuri anorganice sunt în general greu inflamabile, dar nu întotdeauna cu
autostingere. Prin tratarea unei ape de mină cu o concentrație de ion sulfat de 2905 mg/L,
13 cu hidroxid de calciu la pH = 9,5, s-a obținut după decantare un efluent cu 2310 mg SO₄²⁻/L,
din care, prin precipitarea avansată a sulfatului cu un ciment aluminos conținând aluminat
15 de calciu, 50% ca Al₂O₃, doză ciment 2,4 g/L, în prezență de hidroxid de calciu, la pH = 11,3,
sub agitare timp de 120 min, a rezultat după decantare un efluent cu 452 mg SO₄²⁻/L, precum
17 și deșeu de etringit, 6,3 g/L raportat ca substanță uscată la 105°C, sub formă de nămol
decantat cu un conținut de 1,24% solide ca substanță uscată la 105°C. Deșeu s-a
19 deshidratat prin filtrare urmată de uscare în etuvă la 50°C, după care s-a măcinat cu o moară
cu cuțite până la o granulometrie cu diametru caracteristic median d50 = 1 μm. Analiza
21 elementară prin fluorescență de raze X a evidențiat pentru deșeu de etringit un conținut de
calciu 366 g/kg, aluminiu 117 g/kg, sulf 93 g/kg, echivalent cu 280 g/kg sulfat, fier 8,3 g/kg
23 și siliciu 12,4 g/kg. Descompunerea termică a deșeurilor, prezentată în fig. 1, are loc cu
pierdere de masă pe cel puțin trei intervale de temperatură, 96...130,5°C, cu viteza maximă
25 la 118°C, 3,06%/min, 151...257°C, cu viteza maximă la 246°C, 0,42%/min și 360...748°C, cu
viteza maximă la 744°C, 5,78%/min). Pierdere de masă totală între 96 și 257°C este de
22,2%, iar pierdere totală de masă între 96 și 748°C este de 37,3%. Efectele termice sunt
endoterme, efectul maxim fiind observat la 123°C.

27 Procesarea materialelor pentru obținerea compozitului a fost făcută prin
amestecarea, în diferite proporții indicate în tabelul 1, a deșeurilor de etringit cu fibră de sticlă
29 tocată de 2,5 mm și cu amestec de rășină epoxi-novolac cu echivalent epoxi 6,1 Eg/kg, masă
moleculară grupă epoxidată 170 g/Eg, cu 77% bază ca solide determinate la 105°C și cu
31 întăritor diaminodifenilsulfonă, 6,5 părți rășină cu 1 parte întăritor și 0,04 părți accelerator
BF3, 52% ca nevolatile rășină și întăritor. Amestecul, diluat cu acetona, cu 80% total solide
33 înainte de reticulare, s-a turnat în forme, tăvițe din aluminiu L x 1 x h = 127 x 13 x 10 mm și
s-a tasat. Procesarea finală a materialului compozit s-a realizat prin reticularea rășinii cu
35 încălzire progresivă, la 60°C, 70°C, 80°C și 90°C, câte 10 min și în final la temperatura
maximă, diferită în funcție de test, fie 100°C, fie 130°C, fie 160°C, menținută timp de 4 h.

37 Pentru comparație, s-au produs materiale compozite fără deșeu de etringit, folosind
ca întârziator de flacără hidroxid de aluminiu comercial.

39 Testarea și clasificarea rezistenței la ardere și a proprietăților de autostingere ale
compozitului s-a făcut conform procedurii UL94, Standard for Flammability of Plastic
41 Materials for Parts in Devices and Appliances, Underwriters Laboratories Inc., test de tip
vertical, prin care se determină abilitatea materialelor de a propaga, întreține sau de a stinge
43 flacăra, după ce sunt aprinse, prin expunere la o flacără controlată, un timp determinat,
10 sec. Comportamentul la ardere este exprimat cantitativ, măsurându-se, în secunde, timpul
45 de persistență a arderii după îndepărtarea flăcării externe.

47 Deoarece în acest exemplu de realizare a invenției s-a utilizat testul vertical, se
precizează aici clasificările aplicabile conform UL94, în ordine descrescătoare a rezistenței
la ardere: V-0 - cu satisfacerea criteriilor, printre altele: arderea încetează în maximum
49 10 sec după aprindere și după reaprindere pentru oricare specimen din cinci, nu este generat
jar sau incandescență spre suport și nu sunt generați stropi care să aprindă indicatorul de
51 bumbac. Timp total de ardere pentru cinci specimene mai mic sau egal cu 50 sec.

RO 133716 B1

V-1 - cu satisfacerea criteriilor, printre altele: arderea încetează în maximum 30 sec după aprindere și după reaprindere pentru oricare specimen din cinci, nu este generat jar sau incandescență spre suport și nu sunt generați stropi care să aprindă indicatorul de bumbac. Timp total de ardere pentru cinci specimene mai mic sau egal cu 250 sec.

Rezultatele testelor de ardere tip vertical după procedura UL94, sunt prezentate în tabelul 1. Pentru compozitele obținute cu adaos minim de deșeu etringit, 19% raportat la conținut de solide înainte de reticulare, rezultatele au fost negative, datorită efectului temperaturii de procesare, care determină descompunerea parțială a etringitului din deșeu, cu eliminarea apei, pierzându-se o parte din potențialul de răcire a materialului la încălzire cu flacăra și, de asemenea, datorită formării unei structuri mai poroase prin eliminarea de vapori de apă la producerea compozitului, structură care este de așteptat să favorizeze arderea și piroliza. În plus, cantitatea de etringit este probabil prea mică în acest caz pentru a permite formarea unui strat suficient de cenușă care să împiedice ieșirea gazelor de piroliza către flacăra și să izoleze termic materialul. În schimb, compozitele cu rețeta martor, cu 19% hidroxid de aluminiu comercial, reticulate la 130 sau 160°C, corespund clasei V-0.

Pe de altă parte, materialele compozite conținând 32% deșeu de etringit și procesate la temperatura finală de 100°C, s-au încadrat în clasa V-0, cu timp de autostingere < 10 sec și mai bun decât amestecurile făcute cu hidroxid de aluminiu comercial utilizat în aceleași proporții masice.

Materialele compozit conținând 32% deșeu etringit și procesate la temperatura finală de maximum 130°C, au rezistență la ardere mai mică, pot fi clasificate de clasa V-1, cu timp de autostingere < 30 sec. Prin urmare, la temperaturi de procesare mai mari, rezistența la ardere a materialului compozit care conține deșeu de etringit scade, cele mai bune rezultate fiind obținute la 100°C și cu adaos de 32% deșeu de etringit.

Formulări rețete pentru materiale compozite fără și cu întârziatori de ardere și rezultate test vertical UL94

Tabelul 1

Rețeta	Material	Cantitate	Concentrație de solide înainte de reticulare*	Temperatura finală de reticulare	Clasa conform UL94
Martor epoxi + fibră de sticlă + Al(OH) ₃	Amestec rășină epoxi-novolac cu întăritor	100 g	80% total solide 19% Al(OH) ₃ ignifugant	130°C sau 160°C	V-0
	Fibră de sticlă	24 g			
	Solvent acetonă	12 g			
	Al(OH) ₃ electrotehnic	24 g			
epoxi + fibră sticlă + deșeu etringit	Amestec rășină epoxi-novolac cu întăritor	100 g	80% total solide 19% deșeu etringit ignifugant	130°C	Negativ Nu se poate clasifica
	Fibră de sticlă, tocătură 2,5 mm	24 g			
	Solvent acetonă	12 g			
	Deșeu etringit uscat	24 g			
epoxi + fibră de sticlă + deșeu etringit	Rășină epoxi-novolac	100 g	80% total solide 32% deșeu etringit ignifugant	100°C	V-0
	Fibră de sticlă, tocătură 2,5 mm	24 g		130°C	V-1
	Solvent acetonă	18 g			
	Deșeu etringit uscat	48 g			

* % procente masice

RO 133716 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de precipitare ca etringit a ionului sulfat din apele de mină prin adăugarea unui reactiv care conține aluminiu, **caracterizat prin aceea că**, precipitarea sulfatului din apă ca etringit, se realizează la $pH = 11,3 \dots 12,3$, sub agitare timp de 30...120 min, cu adaos de hidroxid de calciu pentru menținerea valorii pH , prin reacția cu un reactiv care conține aluminiu, ca de exemplu aluminat de calciu, aluminat de sodiu sau hidroxid de aluminiu proaspăt precipitat, într-o cantitate de 0,19...0,25 g Al pentru 1 g de ion sulfat precipitat și nămolul obținut se deshidratează, distinct față de alte nămoluri de la epurare, prin filtrare pe un filtru presă și se usucă la aer pe un pat de uscare sau cu aer cald, la o temperatură de maximum $50^{\circ}C$ și se macină cu o moară cu bile sau moară cu cuțițe până la o granulometrie cu diametru caracteristic median $d_{50} = 1 \dots 10 \mu m$.

13

15

17

19

2. Procedeu de valorificare a nămolului rezultat din procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, deșeu se încorporează în materiale compozite, ca material de umplutură și ignifugare, prin amestecarea mecanică a 25...50 părți de deșeu, 10...30 părți de fibră de sticlă și 40...60 părți ca nevolatile de rășină de policondensare sau de polimerizare cu întăritori și acceleratori, părțile fiind exprimate ca masă, urmată de formare în matriță și întărire prin reticularea rășinii care se realizează fie la rece, fie la temperatură de maximum $130^{\circ}C$, cel mai bine la maximum $100^{\circ}C$, cu sau fără presare.

21

23

25

3. Procedeu de valorificare a nămolului, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, materialele compozite obținute, conținând minimum 32% deșeu de etringit și 52% bază rășină epoxi-novolac cu echivalent epoxi 6,1 Eg/kg, masă moleculară grupă epoxidată 170 g/Eg, împreună cu întăritor diamidifenilsulfonă și accelerator BF_3 , 6,5 părți rășină cu 1 parte întăritor și 0,04 părți BF_3 ca accelerator, părțile fiind exprimate ca masă, cu reticulare finală timp de 4 h la temperatura de maximum $100^{\circ}C$, pot fi clasificate conform UL94 de clasa V-0, timp de autostingere < 10 sec.

27

29

31

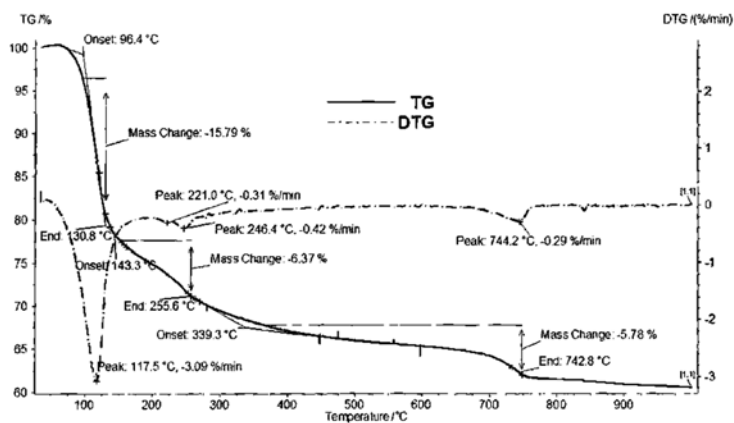
33

4. Procedeu de valorificare a nămolului, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, materialele compozite obținute, conținând minimum 32% deșeu de etringit și 52% bază rășină epoxi-novolac cu echivalent epoxi 6,1 Eg/kg, masă moleculară grupă epoxidată 170 g/Eg, împreună cu întăritor diamină aromatică și accelerator BF_3 , 6,5 părți rășină cu 1 parte întăritor și 0,04 părți BF_3 ca accelerator, părțile fiind exprimate ca masă, cu reticulare finală timp de 4 h la temperatura de maximum $130^{\circ}C$, pot fi clasificate conform UL94 de clasa V-I, timp de autostingere < 30 sec.

(51) Int.Cl.

C02F 1/52 (2006.01);

C02F 103/10 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 320/2021