



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00187**

(22) Data de depozit: **12/04/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2023 BOPI nr. **10/2023**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS"**
DIN GALAȚI, STR.DOMNEASCĂ NR.47,
GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:
• **BURUIANĂ DANIELA-LAURA,**
STR.TRAIAN, NR.77, BL.A1, SC.1, ET.1,
AP.3, GALAȚI, GL, RO;
• **GEORGESCU PUIU LUCIAN,**
STR.MUZICII NR. 32, GALAȚI, GL, RO;

• **GHISMAN VIORICA, STR.IONEL FERNIC,**
NR.59, BL.A5, SC.1, ET.4, AP.19, GALAȚI,
GL, RO;
• **BOGATU NICOLETA LUCICA,**
STR. TRANDAFIRULUI, NR.16,
COMUNA TULUCEȘTI, GL, RO;
• **GHISMAN GEORGIANA, STR.TRAIAN,**
NR.11, BL. W2, SC.2, AP.16, GALAȚI, GL,
RO;
• **AXENTE ELENA ROXANA,**
STR.SIDERURGIȘTILOI, NR.5, BL.PS1A,
AP.10, GALAȚI, GL, RO;
• **ARAMĂ CĂTĂLIN, STR.VITAN BĂRZEȘTI,**
NR.7D-7E, SC.C, AP.129, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **MIXTURĂ DE ABSORBȚIE A HIDROCARBURILOR
PETROLIERE, FOLOSIND DOLOMITĂ**

(57) Rezumat:

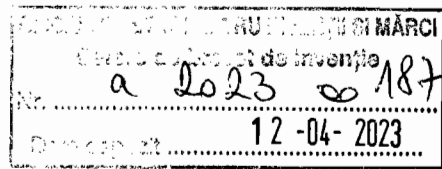
Invenția se referă la o mixtură pe bază de dolomită și zgură de oțelărie utilizată pentru absorbția hidrocarburilor petroliere aromatice policiclice din sol în vederea ecologizării zonelor afectate. Mixtura conform invenției este un amestec constituit din dolomită și zgură de oțelărie în raport masic de 1: 1, în care dolomita are granulația cuprinsă între 40...63 mm cu pH = 9,62, iar compușii principali din compoziția chimică sunt: 55,5%

CaCO₃, 41,7% MgCO₃ și zgura de oțelărie cu granulația cuprinsă între 71...315 μm și pH = 12,1 are următoarea compoziție chimică exprimată în procente masice: 11,05% CK, 35,85% OK, 6,63% SiK, 23,24% CaK, 2,19% MnK și 1,84% FeK.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





MIXTURĂ DE ABSORBȚIE A HIDROCARBURILOR PETROLIERE, FOLOSIND DOLOMITĂ

Descrierea invenției

Invenția se referă la o mixtură pe bază de dolomită și zgură de oțelărie, cu scopul de a absorbi hidrocarburile petroliere din sol în vederea ecologizării zonelor afectate.

Solul este o componentă principală al mediului cu rolul fundamental privind contribuția la asigurarea alimentelor și a altor materii și servicii necesare dezvoltării economico-sociale a societății. Din cauza utilizării pe scară largă a hidrocarburilor petroliere în fabrici, există multă poluare cauzată de aceste procese de producție. Această poluare s-a produs atât în mediul acvatic, de exemplu, în porturi, dar și în mediul terestru, mai ales în apropierea fabricilor sau stațiilor de rezervoare. Faptul că poluarea solului nu este considerată o mare problemă de mediu se datorează restrângerii poluării la o zonă locală mică. Cu toate acestea, zonele locale poluate cu petrol sunt destul de numeroase, așa cum a arătat o cercetare asupra rezervoarelor de petrol din lume estimează aproximativ 208.568 km³ în anul 2021 conform US Energy Information Administration (**International - U.S. Energy Information Administration (EIA)**). Din acest motiv, este important să se dezvolte tehnici de curățare eficientă a acestor zone afectate. În urma activităților antropice determinate de exploatarea petrolului, solul suferă modificări chimice și fizice ce conduc la formarea unei pelicule compacte la stratul superior al solului împiedicând schimbul atmosferic între sol și mediu. Pentru a evita apariția fenomenelor de stratificare și migrare pe profilul solului în urma poluării chimice cu petrol se recomandă ecologizarea zonelor afectate unde conținutul de hidrocarburi petroliere depășesc limita pragului de intervenție.

Una dintre aceste provocări majore ale societății constă în restabilirea și menținerea sănătății solului. Misiunea UE „Un acord de sol pentru Europa” își propune să conducă tranziția către soluri sănătoase până în 2030 (**European Commission**).

Dolomita este un mineral carbonat anhidru compus din carbonat de calciu și magneziu, în mod ideal CaMg(CO₃)₂. Liberty Steel Galati a estimat că în anul 2021 a produs aproximativ 2,35 milioane de tone de oțel lichid și zgură (**Liberty Galati**).

La nivel international se cunosc o serie de cercetări care fac referire la:

- Rebecca Del’Papa Moreira Scafutto, Carlos Roberto de Souza Filho, Wilson José de Oliveira, Hyperspectral remote sensing detection of petroleum hydrocarbons in mixtures with mineral substrates: Implications for onshore exploration and monitoring, ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing 128 (2017) 146–157 au identificat prin metoda directă, spectrală și cantitativă caracterizarea substraturilor minerale contaminate prin detectarea și cartografierea de la distanță a hidrocarburilor (PHC). Scopul este analiza și înțelegerea caracteristicilor spectrale ale amestecurilor sol-PHC în spectre de câmp și date de imagini hiperspectrale, precum și pentru dezvoltarea unei metodologii de identificare și estimare a procentului de contaminare a site-urilor de pe uscat.
- Zohreh Khoshraftar, Hadiseh Masoumi, Ahad Ghaemi, An insight into the potential of

dolomite powder as a sorbent in the elimination of heavy metals: A review, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 7 (2023) 100276 au sintetizat aplicarea pulberii de dolomit investigată pentru îndepărtarea ionilor de metale grele datorită disponibilității lor largi, costurilor reduse, absorbției bune. Acest adsorbant natural posedă caracteristici extraordinare precum capacitatea de absorbție dorită, non-toxicitatea și compatibilitatea cu mediul.

- Vagner A. Rigo, Cigdem O. Metin, Quoc P. Nguyen and Caetano R. Miranda, Hydrocarbon Adsorption on Carbonate Mineral Surfaces: A First- Principles Study with van der Waals Interactions, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 24538–24548 au studiat adsorbția moleculelor de hidrocarburi pe suprafețele carbonatice prin proprietăți energetice, electronice și structurale determinate pentru adsorbția hidrocarburilor reprezentative (hexan și benzen) pe calcit (CaCO_3) și dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] pe suprafețe uscate.
- RO122294, VOICU C GHEORGHE, Procedeu de ecologizare a fracțiunilor de solvenți petrolieri, Invenția se referă la un procedeu de ecologizare a fracțiunilor de solvenți petrolieri în următoarele condiții de reacție: temperatură de 60...250°C, presiune de 5...30 bari, viteză volumară de 0,02...4 h⁻¹ și raport molar hidrogen: hidrocarburi nesaturate de 10:1...20:1.

Nu s-a înregistrat nici un studiu privind beneficiile aduse prin utilizarea dolomitei și mai mult nici în amestecuri cu diferite combinații de materiale, cum ar fi zgura de oțelărie pentru absorbția hidrocarburilor petroliere pe solurile contaminate.

Propunem o rețetă de mixtură formată din dolomită : zgură de oțelărie cu raport masic 1:1, ambele având pH bazic, cu scopul de a se comporta ca un material adsorbant al hidrocarburilor petroliere pentru ecologizarea zonelor afectate, ca o necesitate a Misiunii UE „Un acord de sol pentru Europa” ce își propune să conducă tranziția către soluri sănătoase până în 2030.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în absorbția hidrocarburilor aromatice policiclice (HAP) în rețeta propusă astfel încât aduce beneficii din punct de vedere al protecției mediului și îmbunătățirea calității vieții.

Elementele noi constau în rezolvarea problemei globale de a ecologiza zonele afectate cu rețeta propusă cu scopul de a le reintroduce în circuitul agricol prin mixtură de dolomită și zgură de oțelărie.

Rețeta mixtură: Raport masic **1:1 dolomită : zgură de oțelărie**, în care dolomita cu pH=9,62 cu granulația cuprinsă între 40-63 mm și compușii principali din compoziția chimică (w/w) CaCO_3 : 55,5%, MgCO_3 : 41,7% și **zgură de oțelărie** cu pH=12,1 cu granulația cuprinsă între 71-315 μm (produs secundar de la obținerea oțelului) și compoziția chimică (wt) de CK: 11.05 %, OK:35.85%; SiK: 6.63%; CaK: 23.24%; MnK 2.19 % și FeK: 1.84.

Rețeta propusă a mixturii a fost testată în condiții de laborator și a constat în împrăștierea uniformă a mixturii obținute pe solul impregnat cu hidrocarburi petroliere și menținută în condiții de atmosferă și presiune normale pentru o perioadă de 30 de zile.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele analizelor hidrocarburilor aromatice policiclice (HAP) ale solului impregnat cu hidrocarburi petroliere inițial și cu mixtura **dolomită - zgură de oțelărie**

raport sol:mixtură 10:1 (proba S1-1 si S1-2).

Tabelul nr. 1 Analiza hidrocarburilor aromatice policiclice (HAP) pe probele de sol

mg/kg s.u.	S1-1	S1-2	Sol inițial
-antracen	0.03	0.03	0.08
-benz(a)antracen	<0.01	<0.01	<0.01
benz (b) fluoranten	0.01	0.01	0.02
benz k fluoranten	0.01	0.01	0.01
-benz(ghi) perilen	0.02	0.02	0.03
-benz(a) piren	<0.01	<0.01	<0.01
-crisen	0.17	0.17	0.33
-fluoranten	0.06	0.05	0.09
indeno(1,2,3-cd)piren	<0.01	<0.01	0.01
-naftalina	0.03	0.03	0.58
-fenantren	1.52	1.50	3.64
-piren	0.01	0.01	0.04
Total	1.86	1.83	4.83
Ordinul 344/2004	5	5	5

În Ordinul nr. 344/708/2004, publicat în Monitorul Oficial nr. 959 din 19 octombrie 2004, concentrațiile maxime admisibile de PAH (Hidrocarburi aromatice policiclice) în nămolurile destinate pentru utilizarea în agricultură (mg/kg de materie uscată) suma următoarelor substanțe: antracen, benzoantracen, benzofluoranten, benzoperilen, benzopiren, chrisen, fluorantren, indeno (1,2,3) piren, naftalină, fenantren, piren trebuie să fie mai mică sau egală cu valoarea 5.

Conform rezultatelor obținute (analiza pe 2 eșantioane de proba prelevată la 5 și 10 cm) rețeta propusă a mixturii este considerată optimă, pentru că s-a reușit cu succes absorbția hidrocarburilor aromatice policiclice în compoziția mixturii de la valoarea inițială a solului contaminat de 4,83 mg/kg s.u. a scăzut semnificativ la valoarea de 1,86 și 1,83 mg/kg s.u. pentru probele de sol cu mixtura propusă de dolomită: zgură de oțelărie cu raport 1:1.

Fișă bibliografică

International - U.S. Energy Information Administration (EIA). www.eia.gov. Accesat 31 March 2023.
European Commission, https://rea.ec.europa.eu/funding-and-grants/eu-mission-soil-deal-europe_en, Accesat 03.04.2023.

Liberty Galati, <https://libertysteelgroup.com/ro/>, Accesat 05.04.2023.

Rebecca Del'Papa Moreira Scafutto, Carlos Roberto de Souza Filho, Wilson José de Oliveira, Hyperspectral remote sensing detection of petroleum hydrocarbons in mixtures with mineral substrates: Implications for onshore exploration and monitoring, ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing 128 (2017) 146–157.

Zohreh Khoshraftar, Hadiseh Masoumi, Ahad Ghaemi, An insight into the potential of dolomite powder as a sorbent in the elimination of heavy metals: A review, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 7 (2023) 100276.

Vagner A. Rigo, Cigdem O. Metin, Quoc P. Nguyen and Caetano R. Miranda, Hydrocarbon Adsorption on Carbonate Mineral Surfaces: A First- Principles Study with van der Waals Interactions, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 24538–24548.

RO122294, VOICU C GHEORGHE, Procedeu de ecologizare a fracțiunilor de solvenți petrolieri.

Ghisman V., Muresan A.C., Buruiana D.L., Axente E.R., Waste slag benefits for correction of soil acidity, Volume: 12 Issue: 1, Article Number: 16042, DOI: 10.1038/s41598-022-20528-6, Published: SEP 26 2022, SCIENTIFIC REPORTS.

Ordinul nr. 344/708/2004, publicat în Monitorul Oficial nr. 959 din 19 octombrie 2004.



Revendicări

1. Mixtură de absorbție a hidrocarburilor aromatice policiclice, **caracterizată prin aceea că**, este un amestec constituit din următoarele componente exprimate în raport masic 1:1 dolomită : zgură de oțelărie, în care dolomita cu pH=9,62 cu granulația cuprinsă între 40-63 mm și compușii principali din compoziția chimică (w/w) CaCO₃ : 55,5%, MgCO₃: 41,7% și zgură de oțelărie cu pH=12,1 și granulația cuprinsă între 71-315 μm (produs secundar de la obținerea oțelului) având compoziția chimică (wt) de CK: 11.05 %, OK:35.85%; SiK: 6.63%; CaK: 23.24%; MnK 2.19 % și FeK: 1.84%.

