

UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”
GALAȚI

Cristian MUNTENIȚĂ
Carmelia Mariana DRAGOMIR BĂLĂNICĂ
Aurel Gabriel SIMIONESCU

PRELUCRAREA ȘI VALORIFICAREA DESEURILOR

Note de curs



EDITURA FUNDAȚIEI UNIVERSITARE
„Dunărea de Jos” Galați - 2019
ISBN 978-973-627-619-4

UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS GALAȚI

Editura Fundației Universitare „Dunărea de Jos”
din Galați

este acreditată de CNCSIS

Referent științific: Conf. dr. ing. Sorin CIORTAN

©Editura Fundației Universitare
“Dunărea de Jos”, Galați, 2019
Director, prof. emerit dr. Cosma Tudose

www.editura.ugal.ro
editura@ugal.ro

ISBN 978-973-627-619-4

INTRODUCERE	4
CAPITOLUL 1 LEGISLAȚIA CU PRIVIRE LA GESTIONAREA DEȘEURILOR	
1.1. Structura legislației Uniunii Europene cu privire la gestionarea deșeurilor	5
1.1.1. Directiva-cadru privind deșeurile în Uniunea Europeană	9
1.1.2. Criteriile privind încetarea statutului de deșeu metalic și trecerea la statut de produs în UE	13
1.1.3. Directiva UE privind depozitele de deșuri	16
1.1.4. Directiva privind emisiile industriale	19
1.1.5. Cărțile de referință europene și documentele privind cele mai bune tehnologii disponibile	24
BIBLIOGRAFIE	28
CAPITOLUL 2 TIPURI DE DEȘURI	
2.1. Clasificarea deșeurilor	30
2.1.1. Locul deșeurilor metalurgice în catalogul european al deșeurilor	31
2.2. Clasificarea deșeurilor după origine	37
2.2.1. Deșuri metalurgice feroase	37
2.2.2. Deșuri provenite din metalurgia neferoasă	39
2.2.2.1. Deșuri din industria aluminiului	39
2.2.2.1.1. Deșuri de nămol roșu din producția aluminei	41
2.2.2.1.2. Deșuri din producția aluminiului primar	41
2.3. Caracteristica cantitativă a formării deșeurilor metalurgice în Europa	43
2.3.1. Industria aluminiului în Uniunea Europeană	43
BIBLIOGRAFIE	47
CAPITOLUL 3 ANALIZA COMPOZIȚIEI ȘI PROPRIETĂȚILE DEȘEURILOR	
3.1. Studii analitice și tehnologice privind deșeurile industriale provenite din metalurgia neferoasă	48
3.1.1. Pregătirea eșantioanelor de deșuri industriale pentru analiza compoziției materialelor	50
3.1.2. Analiza chimică a deșeurilor	52
3.1.3. Studiul caracteristicilor granulometrice ale deșeurilor	55
3.1.4. Metode de determinare a compoziției deșeurilor	55
3.1.5. Analiza mineralogică și studiul proprietăților deșeurilor	56
3.1.6. Componenta morfologică a deșeurilor din industria metalurgică	57
3.1.7. Testarea biologică a deșeurilor	58
BIBLIOGRAFIE	59
CAPITOLUL 4 PROGRAME DE GESTIONARE A DEȘEURILOR ÎN ÎNTREPRINDERI	
4.1. Informații generale	60
4.2. Concepte de gestionare a deșeurilor	63
4.2.1. Conceptul Zero Waste	63
4.2.2. Conceptul Cleaner Production	65

4.2.3. Conceptul Green Engineering	66
4.2.4. Conceptul Creadle-to-Creadle	67
4.2.5. Conceptul Industrial Synbiosis and Industrial Ecology	69
BIBLIOGRAFIE	71

CAPITOLUL 5 PRINCIPIILE PIROLIZĂRII ȘI GAZEIFICĂRII DEȘEURILOR

5.1. Prelucrarea termică a deșeurilor	72
5.1.1. Principiile pirolizei și gazeificarea	72
5.1.2. Echilibru termic în piroliză	72
5.1.3. Rolul pirolizei în combustie	75
5.2. Gazeificarea gazelor	76
5.3. Exemple de piroliză a deșeurilor	77
5.3.1. Biomasa	77
5.3.2. Deșeuri de plastic	79
5.3.3. Co-piroliza	81
BIBLIOGRAFIE	83

CAPITOLUL 6 GAZIFICARE A DEȘEURILOR

6.1. Materia primă solidă	85
6.2. Peleți RDF ca materie primă de gazeificare	87
6.3. Co-gazeificare	88
BIBLIOGRAFIE	92

CAPITOLUL 7 DEȘEURI DE HIDROCARBURI

7.1. Introducere	93
7.2. Incinerarea	93
7.3. Piroliza și cracarea	96
7.4. Gazeificarea	97
7.5. Re-rafinare	98
BIBLIOGRAFIE	100

INTRODUCERE

Unul dintre principalii factori ai creșterii economice și dezvoltării sociale pentru țările bogate în resurse naturale, este metalurgia.

Ca și în multe alte industrii, producția de metale feroase și neferoase este asociată cu un consum ridicat de resurse și energie. De asemenea, conducerea oricărei companii metalurgice este preocupată de consecințele și problemele ecologice din urma activității întreprinderii. Cu toate acestea, în funcție de disponibilitatea anumitor resurse, țara în care este situată compania are o Legislație și reglementări din care se iau în considerare diferite aspecte.

Având în vedere că extracția și prelucrarea minereurilor pentru producerea de metale și aliaje oferă oportunități mari de creștere economică și contribuie la dezvoltarea regională, aceste activități pot avea și consecințe negative economice, de mediu și sociale. Insuficiența managementului social și ecologic al combinatelor metalurgice poate avea impact semnificativ pe termen lung asupra stării resurselor, a biodiversității și a populației locale.

În Europa, problema unei livrări fiabile de materii prime a fost discutată timp de mai mulți ani din punct de vedere economică, științifică și politic. Ca rezultat, au fost dezvoltate diferite programe de politici de mărfuri la nivel național și internațional. Odată cu reducerea barierelor comerciale, crearea parteneriatelor bilaterale de mărfuri și extracția resurselor primare, reciclarea metalelor devine din ce în ce mai importantă. În primul rând, acest lucru este condiționat de disponibilitatea resurselor secundare pe teritoriul țării, prelucrarea căror creează o oarecare independență strategică față de țările care importă materii prime. În al doilea rând, producția secundară are anumite avantaje ecologice și economice față de producția primară. În plus, tendința creșterii prețurilor pentru resursele primare consolidează introducerea și dezvoltarea tehnologiilor de reciclare, chiar dacă instabilitatea pieței face dificilă analiza pe termen lung a eficienței economice a acestor tehnologii.

Autorii,

CAPITOLUL 1

LEGISLAȚIA CU PRIVIRE LA GESTIONAREA DEȘEURILOR

Legea privind deșeurile face parte din dreptul mediului și este o colecție de norme juridice în gestionarea deșeurilor. În diferite țări, sistemul de reglementare legală a gestionării deșeurilor s-a dezvoltat în moduri diferite. În următoarele capitole se vor lua în considerare reglementările legale privind gestionarea deșeurilor în Uniunea Europeană relevante pentru industria metalurgică.

1.1. Structura legislației Uniunii Europene cu privire la gestionarea deșeurilor

Uniunea Europeană, care include în prezent 28 de state, a stabilit obiective înalte în domeniul de management al deșeurilor. În special, una dintre strategiile pe termen lung în Europa este crearea unei noi societăți - o societate de reciclare. Pentru a înțelege cerințele standardelor pentru gestionarea deșeurilor în Uniunea Europeană, este necesar să se înțeleagă structura legislației europene.

Legislația UE este valabilă doar pentru țările participante. Instrumentele de gestionare includ [1] :

- reglementările UE;
- directivele UE;
- deciziile UE;
- documente de referință și recomandări ale UE;
- legile naționale ale statelor membre ale UE;
- acte normative ale statelor membre UE;
- reglementări administrative.

Regulamentele UE și deciziile UE sunt norme legale direct aplicabile tuturor statelor membre și în consecință care nu necesită introducerea în legislația națională. Stabilind cerințe uniforme în întreaga Uniune Europeană, reglementările UE servesc ca un instrument de unificare a statelor membre [2]. Dacă, împreună cu regulamentul european, este adoptată o lege națională, aceasta completează regulamentul dat. În orice caz, legislația Uniunii Europene are prioritate în ceea ce privește legislația națională.

Spre deosebire de reglementările cu efect direct, directiva UE este introdusă prin legislația națională. Uniunea Europeană obligă statul-parte să ia măsuri în termenul stabilit, în

scopul atingerii obiectivelor definite de aceasta, dar în același timp formele și mijloacele de realizare a acestor obiective sunt puse la dispoziție de însăși statul care trebuie să le implementeze. [3].

Pe parcurs, abrevierea acordului s-a schimbat. Începând cu 1 decembrie 2009, când a intrat în vigoare tratatul de la Lisabona privind amendamentele la Tratatul privind Uniunea Europeană și Tratatul de instituire a Comunității Europene, se folosește abrevierea UE (engl. UE). Directivele din timpul Comunității Europene sau al Comunității Economice Europene au abrevierea UE, respectiv (CE) sau CEE [4].

În plus față de instrumentele de management de reglementare de mai sus un rol major în Europa îl au documentele de program, așa-numitele programe de acțiune. Programul de acțiune definește pentru statele membre UE principalele obiective pe domeniu, pe termen mediu și / sau lung.

Înființată inițial prin Tratatul de la Roma din 1957, Comunitatea Economică Europeană, cu scopul de a crea o piață comună, nu a prevăzută în competențele sale și problemele de ecologie. Decizie necesității al unui prim program de acțiune în vederea mediului înconjurător a fost adoptată în octombrie 1972 în cadrul Conferinței de la Paris unde au fost prezenți șefii de stat și de guvern ai Comunității Europene.

În acest timp, s-a înțeles că dezvoltarea armonioasă a activității economice necesită măsuri eficiente de reducere a deșeurilor emise în mediul ambiant. Acest moment este considerat nașterea politicii de mediu în Comunitatea Europeană. Însă definiția legală a obiectivelor și procedurilor CEE în domeniul politicii de mediu a fost introdusă pentru prima dată în Tratatul de la Roma în 1986, prin Actul Unic European, care a introdus pentru prima dată problema de conservare a mediului în sfera de interes a comunității. În cele din urmă, Tratatul de la Maastricht din 1992, care a servit drept începutul Uniunii Europene, și-a extins competențele în acest domeniu prin instituționalizarea problemelor legate de politica de mediu în tratatele UE. Legislația actuală privind deșeurile în Uniunea Europeană este stabilită în principal de Parlament și de Consiliul European. În același timp, sfera de influență a legislației naționale a statelor membre într-o anumită măsură este păstrată și afectează practica reală a gestionării deșeurilor [5].

Astfel, procesul de armonizare a legislației de mediu între statele membre ale Comunității Europene, care în acel moment era format din șase țări (Belgia, Italia, Luxemburg, Țările de Jos, Franța, Germania) a început cu adoptarea în 1973 a primului program de acțiune în domeniul mediului, care a coincis cu primul val de extindere a CEE. În același an, la Comunitatea Economică Europeană a aderat Regatul Unit, Danemarca și Irlanda.

În urma realizării primului program, în iulie 1975 a fost emisă directiva 75/442/CEE. Conform directivei au fost stabilite standarde în domeniul gestionării deșeurilor pentru cele nouă țări ale UE în acel moment. În legătură cu adoptarea Convenției internaționale de la Basel privind controlul circulației transfrontaliere a deșeurilor periculoase și eliminarea acestora, directiva-cadru privind deșeurile 75/442/CEE [6] a fost suplimentată în 1991 cu anexe ce cuprind categorii de deșeuri, metode de eliminare și utilizare a acestora din Convenția de la Basel. Această primă directivă a avut efect până în anul 2006, când a fost anulată din cauza adoptării unei noi Directive 2006/12/CE privind deșeurile [7].

Noua versiune a fost în esență o ediție consolidată, combinând toate modificările acceptate anterior, dar nu s-au înregistrat modificări semnificative în conținut.

Deja doi ani mai târziu, începând cu data de 12 decembrie 2008, a intrat în vigoare o nouă directivă 2008/98/CE privind deșeurile, care abroga anumite directive [8]. Odată cu adoptarea noii directive, vechea directivă - cadru 2006/12/CE privind deșeurile, directiva 75/439/CEE privind uleiuri uzate și produse petroliere, precum și Directiva 91/689/CEE despre deșeurile periculoase au fost anulate.

Prin decizia nr. 1600/2002/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 22 iulie 2002 [8] aprobat de cel de-al șaselea Program comunitar de acțiune pentru mediu. Acest program prevedea o revizuire la scară largă a legislației europene privind deșeurile în ceea ce privește adaptarea sa la progresul științific și tehnologic, inclusiv normele privind incinerarea deșeurilor, transportul acestora, explicând diferențele dintre deșeuri și substanțele care nu sunt incluse în această categorie, precum și elaborarea unor criterii adecvate pentru actualizarea clasificării deșeurilor. Directiva dată definește baza legală în vederea gestionării deșeurilor în Uniunea Europeană cel puțin în următorii 15 ani și are astfel un impact direct asupra legislației naționale a 28 de state membre ale UE. [8]

Pe baza directivei-cadru privind deșeurile, s-au adoptat diverse directive care reglementează gestionarea anumitor tipuri de deșeuri. Merită menționat următoarele directive de interes pentru industria metalurgică:

- Directiva 2000/53/CE privind vehiculele scoase din uz [10];
- Directiva 2012/19/CE privind deșeurile echipamentelor electrice și electronice [11].

Atât automobilele, cât și echipamentele electronice și electrotehnice conțin diferite metale. În figura 1.1. este prezentată distribuția componentelor mașinii Golf 7. Oțelul și fierul sunt componentele principale ale automobilelor. Există, de asemenea, o tendință de a crește utilizarea metalelor neferoase, în special aluminiu și cupru.

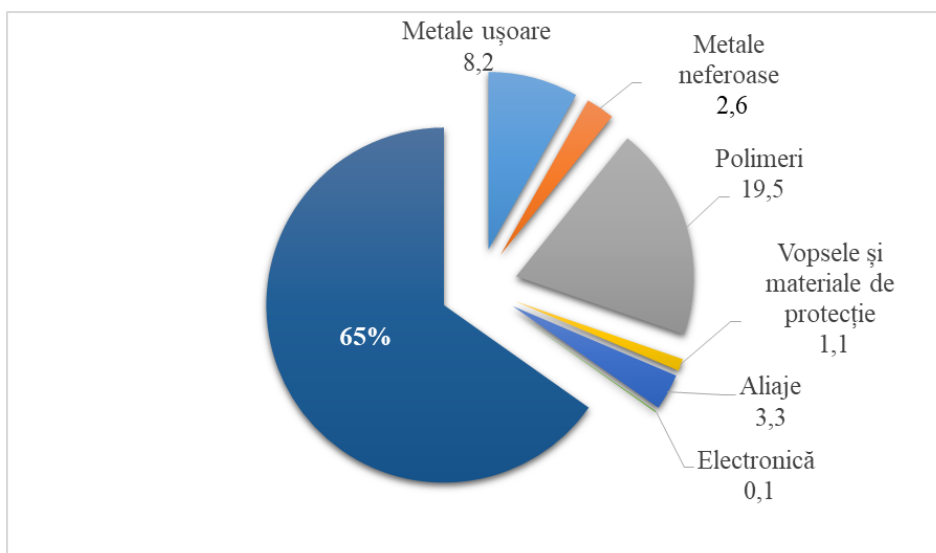


Figura 1.1. Distribuția componentelor pe modelul mașinii Golf 7

Directivele de mai sus vizează, în primul rând, crearea de măsuri pentru prevenirea/reducerea formării anumitor fluxurile de deșeuri și reducerea impactului lor negativ asupra mediului, dar și pentru a ajuta la reciclarea secundară ale resursele conținute în deșeuri. În acest scop, directivele stabilesc obiective specifice pentru colectarea și eliminarea acestor deșeuri. În special, directiva privind automobilele scoase din uz [10] stabilește următoarele obiective:

- din anul 2006 până în 2015 - 85% din greutatea medie a vehiculelor pe an pentru reutilizare, cu cota de reutilizare și reciclare până la 80% din greutatea medie a vehiculului pe an;

- începând cu anul 2015, cota de reciclare ar trebui să atingă, respectiv, 95% și 85% din greutatea medie a automobilului.

Directiva privind deșeurile de echipamente electrice și electronice [12] impune colectarea separată a dispozitivelor electrice și electronice învechite și stabilește șase categorii de colectare ale echipamentelor vechi. De asemenea, sunt puse obiective pentru reciclare: de la 75 la 85%, în funcție de categoria dispozitivelor.

Stabilirea obiectivelor de acest tip contribuie la asigurarea disponibilității de materii prime secundare pentru UE.

Cerințele către poligoanele de depozitare a deșeurilor sunt evidențiate într-o directivă specială 1999/31/CE [12]. Un interes deosebit este prezentat de Directiva 2010/75/UE privind emisiile industriale (engl. industrial emissions directive (IED) [13]. Pe baza acestor directive au fost elaborate cărți de referință BREF (Best Available Techniques Reference) – cele mai

bune tehnici disponibile. Mai jos sunt considerate cerințele directivelor enumerate mai sus relevante pentru industria metalurgică.

1.1.1. Directiva-cadru privind deșeurile în Uniunea Europeană

Directiva-cadru 2008/98/CE privind deșeurile reprezintă documentul de bază al UE privind gestionarea deșeurilor, care acoperă toate sferile de gestionare a deșeurilor, atât cele menajere, cât și cele industriale (excepții fac deșeurile nucleare și alte tipuri specifice de deșeuri). Acesta stabilește conceptele și obiectivele de bază ale legislației privind deșeurile în UE.

Termenul de "deșeu", conform articolului 3 clauza 1 din Directiva europeană 2008/98/CE privind deșeurile [8], este formulată în felul următor: "deșeurile reprezintă orice substanță sau obiect de care proprietarul acestuia vrea sau trebuie să scape". Dreptul european face distincție între conceptul subiectiv și obiectiv al deșeurilor. Aspectul obiectiv ("trebuie să scapi de deșeu") este nevoia de a scăpa de deșeuri din cauza posibilității de a provoca daune mediului sau sănătății umane. Trecerea materialului în regim juridic ca "deșeu" pe baza unui aspect obiectiv are loc spre exemplu, asupra bateriilor de acumulare care conțin metale grele și se află într-un spațiu deschis există posibilitatea scurgerii de electroliți. Cu toate acestea, un rol important îl joacă și aspectul subiectiv al deșeurilor, adică dorința proprietarului de deșeuri pentru a scăpa de acestea. De regulă, proprietarul deșeurilor își exprimă dorința de a scăpa de ele prin îndepărtarea elementelor/substanțelor sau reutilizarea lor. Dar dacă deșeurile nu mai pot fi folosite de proprietar, atunci ele pot aduce valoare economică în altă parte sau într-un alt mod. Scopul principal al definiției legale a termenului "deșeu" este pentru delimitarea noțiunilor de gunoi și deșeu.

Directiva-cadru privind deșeurile [8] definește deșeurile periculoasele. *Deșeuri periculoase* înseamnă "orice deșeuri care prezintă proprietăți periculoase și intră sub incidența articolului 1 alineatul (4) din Directiva 91/689/CEE a Consiliului din 12 decembrie 1991 privind deșeurile periculoase". În anul 2014 în această directivă au fost făcute modificări, deoarece clasificarea deșeurilor periculoase se bazează pe clasificarea substanțelor și amestecurilor periculoase. În regulamentul 1357/2014/CE [16] a fost înlocuită Anexa III din Directiva privind deșeurile. Lista proprietăților periculoase conține în continuare 15 proprietăți, dar s-au făcut unele modificări.

Implementarea obiectivelor strategice ale politicii UE privind educarea unei "societați de reciclare" și conservare a resurselor sunt facilitate de aplicarea practică a ierarhiei pe cinci niveluri a gestionării deșeurilor, prezentată în figura 1.2.



Figura 1.2. Ierarhia gestionării deșeurilor în conformitate cu Directiva 2008/98/CE (adaptată)

Primul loc în ierarhia priorităților îl are prevenirea generării deșeurilor, care presupune măsuri de reducere a cantității de deșeuri, a efectelor nocive ale acestora, precum și a conținutului lor de substanțe nocive. Următoarele metode de gestionare a deșeurilor sunt trei opțiuni pentru eliminarea deșeurilor, adică utilizarea lor. Adăugarea a două niveluri ierarhice: pregătirea pentru reutilizare și reciclare, vorbește despre importanța deosebită a acestor metode de gestionare a deșeurilor în politica UE și despre diferențierea conștientă dintre acestea.

Termenul "reciclare" înseamnă "orice proces de recuperare în care materialele care sunt deșeuri, sunt transformate în produse, materiale sau substanțe potrivite pentru utilizarea în scop inițial sau în alt scop. Reciclarea include re folosirea produselor organice, dar nu acoperă utilizarea potențialului energetic al deșeurilor [8]. Astfel reciclarea presupune utilizarea deșeurilor ca materie primă secundară, rămânând cu aceleași proprietăți. De exemplu, fierul vechi colectat este topit și metalul obținut este din nou utilizat în producție. Un criteriu important pentru reciclare este prelucrabilitatea materialului.

Dacă deșeurile nu pot fi reciclate sau reutilizate, trebuie găsit un alt mod de folosire. Termenul european "gestionarea deșeurilor" înseamnă "orice proces al cărui rezultat principal este utilizarea benefică a deșeurilor într-o instalație de producție sau în alte ramuri economice, în care acestea sunt folosite pentru înlocuirea altor materiale utilizate pentru a îndeplini anumite

funcții sau în care deșeurile sunt supuse unei prelucrări prealabile astfel încât ele să poată îndeplini aceste funcții "[8].

Termenul de "refolosire" introdus în directivă este "orice proces în care produsele sau părțile componente care nu sunt deșeuri sunt folosite din nou pentru același scop în care au fost destinate inițial" [8].

Diferența dintre termenii "reutilizare" și "pregătire pentru reutilizare" presupune manifestarea "proprietăților deșeurilor" în sensul legal. Din termenul european de deșeuri, menționat mai sus, rezultă că o substanță sau un material capătă proprietatea de deșeu imediat ce proprietarul intenționează să scape de el. În același timp nu contează dacă eliminarea deșeurilor se realizează prin prelucrarea sau îngroparea lor. În cazul reutilizării, substanțele sau materialele nu sunt considerate în mod legal "deșeuri". În consecință, reutilizarea este o măsură preventivă de formare a deșeurilor. Diferența dintre acești termeni are sens spre exemplu atunci când se declară aparatele electrice vechi pentru export în străinătate în vederea utilizării ulterioare. În acest caz, acestea reprezintă o marfă și nu sunt supuse cerințelor internaționale privind circulația deșeurilor.

Deșeurile sunt eliminate numai dacă nu există nici o metodă de utilizare a lor. Eliminarea deșeurilor, care ocupă ultimul loc în ierarhie, este definită în directivă drept "orice proces care nu include utilizarea, chiar dacă ca efect secundar are loc întoarcerea materiei sau energiei".

Anexele I și II din directivă [8] indică, respectiv, 15 metode de eliminare (codificarea D) și 13 metode de utilizare a deșeurilor (codificarea R) utilizate în practica UE. Codificarea metodelor de gestionare a deșeurilor este folosită în tot felul de documente care însoțesc aplicarea acestor metode în diferite etape ale ciclului de viață al deșeurilor. Tabelele cu metode de utilizare a codificării corespunzătoare din directivă sunt prezentate în anexa 1.

Această ierarhie cu cinci nivele stabilește la nivel european prioritățile de gestionare a deșeurilor și trebuie introdusă în legislația națională a țărilor participante. Toate activitățile de management al deșeurilor, desigur, trebuie aplicate ținând cont de principiile generale de protecție a mediului, fezabilitate tehnică și economică. Abaterile de la ierarhie sunt posibile dacă există dovezi clare a beneficiilor acordate oamenilor și naturii prin atragerea atenției la aspectele de mediu și în baza unei evaluări a întregului ciclu de viață al produsului.

Datorită faptului că deșeurile în Europa sunt din ce în ce mai folosite în calitate de materii prime secundare, a apărut necesitatea de a stabili momentul de pierdere a statutului de deșeu. Practic, de la adoptarea primei directive-cadru privind deșeurile [7] în 1975 până la lansarea noii directive [8] în 2008, a fost aplicată următoarea regulă: substanța sau materialul

introdus odată în regim de deșeu nu se putea întoarce în circulația economică ca produs, chiar și după realizarea unor prelucrări adecvate. În cadrul acestui concept, reprezentanții industriei, care se ocupau cu materialele reciclate, în special fier vechi, s-au considerat discriminați. O dată cu posibilitatea trecerii de la regim de deșeu la produs, se presupune o îmbunătățire a imaginii întreprinderilor implicate în reciclarea, adică eliminarea anumitor restricții legale, de exemplu, în domeniul transportului transfrontalier al deșeurilor. Acest aspect este deosebit de important în ceea ce privește produsele chimice care fac obiectul cerințelor REACH în Uniunea Europeană.

Regulamentul tehnic european (CE) nr. 1907/2006 [14] privind înregistrarea, evaluarea, autorizarea și restricționarea substanțelor chimice, abreviat ca REACH, a intrat în vigoare la 1 iunie 2007. Prezentul regulament vizează reglementarea producției și utilizarea substanțelor chimice în cadrul Uniunii Europene. Fiecare producător și importator de substanțe chimice trebuie să înregistreze substanțele vândute sau importate la Agenția Europeană pentru Produse Chimice. În conformitate cu articolul 2 (CE) nr. 1907/2006 [14], deșeurile sunt excluse din domeniul de aplicare al regulamentului dat. Cu toate acestea, conform REACH, societățile care se ocupă de reciclare sunt producători deoarece substanțele chimice din deșeurile devin produse, astfel supunându-se cerințelor acestor regulamente, dar cu unele excepții.

Directiva 2008/98/CE privind deșeurile [8] reglementează această problemă în felul următor. În conformitate cu articolul 6 din directivă, pierderea statutului de deșeu are loc "dacă deșeurile au fost supuse unui proces de utilizare (recuperare) inclusiv reciclarea și îndeplinirea unor criterii clare, dezvoltate în conformitate cu următoarele condiții:

- a) substanța sau obiectul este utilizat în scopuri specifice;
- b) există o piață pentru astfel de substanțe sau obiecte sau cerere pentru ele;
- c) substanța sau obiectul corespund cerințelor tehnologice, precum și reglementărilor aplicate acestora;
- d) utilizarea acestei substanțe sau a obiectului nu are consecințe negative asupra mediului sau a sănătății umane."

Rezultă că deșeurile care au fost modificate în timpul procesului de utilizare, inclusiv reciclare, nu mai dețin în sensul direct statutul de "deșeu". Substanțele sau obiectele declarate ca deșeurile înaintea procesului de utilizare acum pot avea o destinație și o etichetare diferită, deoarece, datorită reciclării și utilizării ulterioare, acestea nu se mai încadrează în definiția Directivei UE privind deșeurile [8]. Introducerea criteriilor de pierdere a statutului de "deșeu" are drept scop sprijinul piețelor de materii prime secundare, deoarece sunt introduse standarde de calitate pentru materialele reciclate în spațiul UE.

Anterior, legislația europeană privind deșeurile făcea diferența doar între produse și deșeuri. În procesul de producție se formează de asemenea și produse secundare care nu sunt scopul producției. Acestea au fost considerate și eliminate ca deșeuri. În ultimii ani întreprinderile încearcă din ce în ce mai mult să obțină beneficii economice din produsele secundare și le comercializeze ca atare.

Noua directivă europeană 2008/98/CE privind deșeurile [8] acum conține definiția " produse secundare ", deoarece a apărut nevoia de delimitare a termenilor de "produse" și "deșeuri". Produsele secundare nu sunt deșeuri din punct de vedere legal și nu ar trebui supuse legislației privind deșeurile. Articolul 5 din directivă stabilește că "substanța sau obiectul care este rezultatul procesului de producție, al cărui scop principal nu este producția acestei substanțe sau acestui material este considerată produs secundar, dar nu deșeu conform articolului 3 clauza 1, dacă sunt îndeplinite următoarele condiții:

- se stabilește că substanța sau obiectul vor fi în viitor folosite;
- substanța sau obiectul pot fi utilizate direct fără orice prelucrare ulterioară care depășește procesele standard de fabricație;
- obiectul sau substanța este produsă ca parte integrantă a procesului de producție;
- utilizarea ulterioară este legală, adică substanța sau obiectul îndeplinește toate cerințele pentru produsul finit ce urmează a fi fabricat și nu conduce la consecințe negative asupra mediului și sănătății umane ".

Cu ajutorul criteriilor de recunoaștere a substanțelor sau a materialelor ca produse secundare care nu sunt considerate deșeuri, precum și stabilirea momentului de pierdere a statutului de deșeu, sunt întocmite diverse aspecte ale termenului "deșeu". Substanțele, materialele și obiectele care nu intră sub incidența definiției deșeurilor trebuie să respecte alte cerințe legale (de exemplu, Regulamentul REACH [14]).

Pentru introducerea noii directive 2008/98/CE [8] în legislația națională ale țărilor participante li sa acordat o perioadă de doi ani. Cu toate acestea, aproape toate țările au amânat această perioadă din mai multe motive. În prezent, toate țările UE au adoptat legi naționale care introduc cerințele directivei UE privind deșeurile.

1.1.2. Criteriile privind încetarea statutului de deșeu metalic și trecerea la statut de produs în UE

Principiul pierderii proprietății de deșeu, stabilit în directivă 2008/98/CE privind deșeurile [8] în formă generală, în continuare fiind specificate substanțe și deșeuri concrete de către Comisia Europeană numite proceduri comitologice. Comitetele de comitologie trebuie să

accepte instrucțiuni executive pentru legislația UE, în cazul dat directivele UE privind deșeurile. Parlamentul European și Consiliul European dispun de influență limitată în procedura comitologică.

Prima procedură comitologică privind momentul încetării statutului de deșeu a fost efectuată pentru deșeurile de fontă, oțel și aluminiu, ceea ce a dus la elaborarea Regulamentului (UE) nr. 333/2011 din data de 31 martie 2011 [15] cu criteriile în cazul anumitor tipuri de resturi care nu mai sunt considerate deșeuri. În articolele 3 (pentru deșeurile de fier și oțel) și 4 (pentru resturile de aluminiu) din acest din regulament [15] sunt unite criteriile pentru pierderea statutului de deșeu, deși cel mai important lucru este prezentat în anexele I și II, unde sunt menționate articolele 3 și 4. Esența regulamentului este că deșeurile de fier, oțel și aluminiu își încetează statutul de deșeu dacă:

- îndeplinesc criteriile înainte de a intra în procesul de reciclare;
- au fost supus anumitor metode de prelucrare;
- îndeplinesc cerințele privind calitatea deșeurilor.

Doi ani mai târziu, a fost emis Regulamentul (UE) nr. 715/2013 pentru deșeurile de cupru [16], care are o structură identică cu Regulamentul 333/2011 din 31 martie 2011 privind deșeurile de oțel și aluminiu [15]. Ambele regulamente stabilesc criteriile de calitate similare ale deșeurilor fiind enumerate mai jos:

1) deșeurile sunt sortate în funcție de specificațiile clientului sau standardele industriale pentru utilizarea directă în producția de metale sau obiecte metalice prin rafinare sau retopire;

2) conținutul total de impurități raportat la masă ar trebui să fie, nu mai mult de:

- 2% pentru deșeurile de fier și oțel;
- 5% pentru reziduuri de aluminiu;
- 2% pentru deșeurile de cupru.

Impurități se consideră:

- materialele nemetalice, cum ar fi pământul, praful, materialele izolante și sticla;
- materialele nemetalice combustibile, cum ar fi cauciucul, materiale plastice, textile, lemnul și alte substanțe chimice sau organice;

- incluziuni mari care nu au conductivitate electrică, cum ar fi anvelopele, țevi pline cu ciment, incluziuni de lemn sau beton;

- reziduuri din fabricarea oțelului, aluminiului și aliaje de aluminiu rezultate din tratarea suprafețelor (inclusiv striparea), șlefuirea, tăierea și sudarea, cum ar fi zguri, praful de filtru, praful rezultat în urma șlefuirii;

- pentru reziduurile de fier și oțel: impurități de metale neferoase (cu excepția componentelor de aliere într-un substrat de metale feroase);

- pentru reziduurile de aluminiu: alte metale decât aluminiu și aliaje de aluminiu;

- pentru reziduurile de cupru: alte metale decât cuprul și aliajele de cupru;

3) reziduurile de fier și oțel nu trebuie să conțină cantități excesive de oxizi de fier;

- reziduurile de aluminiu - clorură de polivinil (PVC) sub formă de acoperiri, vopsele, materiale plastice;

- reziduurile de cupru - oxizi metalici și clorură de polivinil sub formă de acoperiri, vopsele, materiale plastice;

4) este necesar să se confirme absența contaminării cu uleiuri, emulsii de ulei, lubrifianți (cu excepția unor cantități minore care nu vor conduce la scurgeri) făcându-se o inspecție vizuală;

5) reziduurile îndeplinesc cerințele reglementărilor naționale și internaționale privind radioactivitatea, iar acest lucru este confirmat de către autoritatea competentă printr-un document de control al radioactivității;

6) reziduurile nu au proprietăți periculoase enumerate în Anexa III la Directiva 2008/98/CE privind deșeurile;

7) în compoziția reziduurilor nu sunt prezente nicio butelie sub presiune, în stare închisă sau în stare deschisă, a cărei prezență poate provoca o explozie într-un cuptor metalurgic.

Dacă aceste criterii sunt îndeplinite, producătorul sau importatorul reziduurilor emite o declarație de conformitate pentru fiecare lot în parte conform formularului din Anexa III al ambelor regulamente [15, 16]. În prezența unei astfel de declarații, reziduurile sunt deja transportate și puse în circulație ca produs, nu ca deșeu.

Trebuie menționat faptul că pentru a confirma respectarea criteriilor, producătorul trebuie să aplice sistemul de management al calității (QMS) descris la articolul 6 din regulamentul [15]. Acest sistem ar trebui să includă o serie de proceduri documentate pentru următoarele procese:

- controlul la primirea reziduurilor;

- monitorizarea proceselor și metodelor de prelucrare a reziduurilor;

- controlul calității reziduurilor;

- eficacitatea monitorizării expunerii la radiație;

- organizarea feedback-ului către client cu privire la calitatea reziduurilor;

- documentarea rezultatelor monitorizării;

- analiza și îmbunătățirea sistemului de management al calității;

- formarea personalului.

Sistemul de Management al Calității (SMC) trebuie să fie certificat de organul corespunzător de evaluare a conformității și din trei în trei ani supus unui audit.

Cerințele de mai sus pentru SMC pot fi evaluate ca fiind destul de simple, deoarece punctele principale sunt bine cunoscute ca fiind componente ale sistemelor de management ISO 9001, ISO 14001 sau Sistemul Comunitar de Management de Mediu și Audit al EMAS III (Eco-Management and Audit Scheme).

Cu toate acestea, astfel de sisteme sunt implementate, de regulă, numai la întreprinderilor mari și nu sunt răspândite în întreprinderile mici angajate în reciclarea sau prelucrarea de fier vechi, datorită complexității și costului implementării acestor sisteme. Pentru întreprinderile mici, îndeplinirea cerinței SMC înseamnă costuri suplimentare organizatorice, de timp și materiale.

Analiza criteriilor privind încetarea statutului de deșeu metalic în conformitate cu Regulamentul nr. 333/2011 [15] permite să concluzionarea faptului că numai anumite tipuri de resturi, care sunt în mod special curate de impurități pot îndeplini aceste criterii, a căror pondere din totalul reziduurilor este de numai 10-15% [17].

Pe de altă parte, acest regulament nu stabilește criterii privind calitatea deșeurilor ca atare, ci numai face posibilă, cu respectarea acestora, încetarea statutului de deșeu și trecerea la statutul de produs din punct de vedere juridic.

Din câte se știe numai câteva fabrici siderurgice din Italia cer declarația reziduurilor de oțel și fontă ca produs. Producătorii de oțel germani, dimpotrivă, nu cer declarațiile reziduurilor ca produs și să le accepte ca deșeuri [17].

Dacă resturile de metal rămân în starea de deșeu, atunci caracteristicile reziduurilor sunt negociate detaliat între furnizor și client, în funcție de destinație.

Reglementările UE privind încetarea statutului de deșeu din oțel, aluminiu și de cupru au un efect direct asupra reglementărilor țărilor membre UE și prin urmare, nu necesită introducerea lor în legislația națională. Organele legislative naționale ale țărilor UE nu pot stabili criterii suplimentare privind încetarea statutului de deșeu.

1.1.3. Directiva UE privind depozitele de deșeuri

Plasarea deșeurilor la depozitul de deșeuri este opțiunea cea mai puțin de preferat în ierarhia gestionării deșeurilor stabilită în Directiva UE privind deșeurile [8] și trebuie redusă la minimum. Tehnologiile existente în prezent nu permit utilizarea tuturor deșeurilor generate în urma activității

întreprinderilor metalurgice. În acest caz, ar trebui să fie amplasate în depozitul de deșeuri care îndeplinește cerințele specifice.

Cerințele pentru depozitele de deșeuri sunt remarcate într-o directivă UE separată 1999/31/UE [14], care a fost emisă în 1999 (termenul de introducere în legislația națională în timp doi ani, adică până în 16 iulie 2001). A fost un compromis între cele 15 state membre ale UE în acel moment având niveluri diferite de dezvoltare a tehnologiilor de gestionare a deșeurilor. Germania a avut o influență majoră asupra elaborării directivei UE și a cerințelor privind depozitele de deșeuri datorită practicilor pe care le avea [18].

Directiva UE 1999/31/CE privind depozitele de deșeuri stabilește norme comune privind localizarea depozitului de deșeuri și cerințele privind depozitele de deșeuri, cum ar fi tehnologia de impermeabilizare a bazei depozitului, degazare, colectarea materialului filtrat. Directiva prevedea o perioadă de tranziție până pe data de 16 iulie 2009. Din acest moment, toate poligoanele de colectare a deșeurilor din UE trebuie să corespundă cerințelor sau să fie scoase din exploatare în caz că nu pot fi reconstruite sau modernizate.

Pentru mai multe țări, punerea în aplicare a cerințelor directivei a necesitat eforturi extraordinare. De exemplu, Regatul Unit s-a bazat pe colectarea comună a deșeurilor municipale și periculoase, dar directiva adoptată privind depozitele de deșeuri [14] dimpotrivă, interzice astfel de practici. Directiva UE solicită, de asemenea, reducerea depozitării deșeurilor biodegradabile în vederea diminuării emisiilor de metan în UE.

Directiva UE 1999/31/CE [14] distinge următoarele tipuri de depozite de deșeuri:

- *poligoane de depozitare a deșeurilor pentru deșeuri inerte*, care înseamnă "deșeurile care nu sunt supuse unor transformări fizice, chimice sau biologice semnificative. Deșeurile inerte nu se dizolvă, nu ard și nu reacționează chimic în nici un alt mod, nu sunt biodegradabile și nu au efecte negative asupra altor materiale cu care vin în contact astfel încât să polueze mediul sau să dăuneze sănătății umane. Conținutul total în levigat și agenți poluanți al deșeurilor și ecotoxicitatea levigatului trebuie să aibă valori nesemnificative și în mod special, să nu pună în pericol calitatea apei de suprafață și/sau a apelor subterane";

- *poligoane de depozitare a deșeurilor pentru deșeuri nepericuloase* destinate eliminării deșeurilor municipale, deșeuri nepericuloase de altă origine, precum și deșeuri periculoase, stabile și nereactive (de exemplu, solidificate, vitrificate), a căror caracteristică de spălare corespunde caracteristicilor deșeurilor sigure și care îndeplinesc criteriile specifice tipului de poligon;

- *depozite de deșeuri periculoase* unde pot fi plasate numai deșeurile periculoase care îndeplinesc criteriile de acceptare pe acest tip de poligon.

Pentru depozitarea deșeurilor nepericuloase și periculoase pe poligoanele de depozitare sunt permise numai deșeurile tratate. În același timp, în conformitate cu Directiva UE 1999/31/CE [14], poligonul de depozitare a deșeurilor este "o construcție pentru depozitarea deșeurilor plasate pe suprafața pământului sau subteran, inclusiv:

- poligoane de depozitare a deșeurilor în cadrul întreprinderilor (adică depozitele în care producătorul de deșeurii amplasează propriile deșeurii);
- precum și depozitele de deșeurii planificate pe o perioadă îndelungată (adică mai mult de un an)".

În anul 2002 au fost stabilite criteriile de acceptare a deșeurilor la depozitele de deșeurii prin Decizia 2003/33/CE [19]. Pentru poligoanele de deșeurii au fost stabilite valori limită specifice pentru levigat și un set de parametri organici. La plasarea deșeurilor periculoase într-un depozit de deșeurii nepericuloase valoarea pH-ului ar trebui să fie de cel puțin 6, și valoarea de carbon organic total (TOC) - 5%. În cazul unui depozit de deșeurii periculoase, valoarea carbonului organic total nu trebuie să depășească 6%.

În conformitate cu directiva privind depozitele de deșeurii [14], de asemenea, este necesar să se definească capacitatea tampon (capacitatea de a neutraliza acizii) deșeurilor chiar dacă nu a fost specificată o valoare limită pentru acestea.

În ceea ce privește deșeurile periculoase ale întreprinderilor metalurgice depozitarea în sol este încă o practică des întâlnită în țările UE și în unele cazuri, singura opțiune posibilă. De exemplu, praful generat în timpul topirii aluminiului este un deșeu periculos, deoarece: dimensiunile particulelor sunt foarte mici, conține cloruri solubile în apă etc. Acestea nu poate fi plasată într-un depozit de deșeurii periculoase, deoarece nu îndeplinește criteriile de acceptare într-un astfel de depozit. În conformitate cu nivelul de dezvoltare tehnică în UE, praful de la purificatoarele de aer este expus depozitării într-un depozit subteran pentru deșeurii periculoase. Un astfel de depozit înseamnă "amplasament permanent pentru depozitarea deșeurilor, situat într-o cavitate geologică adâncă, de exemplu, o mină de sare sau de potasiu". Depozitarea subterană este destinată în primul rând pentru deșeurii periculoase pentru care nu există alte metode biologice sau termice de eliminare sau de utilizare care nu ar aduce daune mediului înconjurător. Amplasarea acestora în depozite de pe suprafața pământului chiar și după o prelucrare adecvată ar prezenta pericol pentru mediul înconjurător.

Pentru depozitele subterane cele mai potrivite sunt considerate fostele mine deoarece sunt situate sub apele subterane la o adâncime de la 500 până la 800 de metri și sunt izolate de biosferă de straturi groase de sare și roci stâncoase, care se opun schimbărilor tectonice. Depunerile de sare

s-au format cu milioane de ani în urmă și se consideră că vor exista încă foarte mult timp. Pentru depozitare deșeurile sunt plasate în containere rezistente, care reprezintă o barieră artificială suplimentară. Grupele diferite de deșeurii sunt separate prin pereți de piatră [20].

Depozitele subterană sunt prezente în principal în Germania, deoarece spre deosebire de alte țări din UE, Germania are depozite mari de săruri de potasiu și mine pentru extracția lor, adică există condiții pentru construirea depozitelor subterană. În Germania a fost deschis primul depozit subteran din lume, Herf-Neurode, în 1972, care încă funcționează [20]. Astăzi în Germania există patru depozite subterane. Din 2006, funcționează un depozit subteran de deșeurilor în Marea Britanie într-o mină de sare la o adâncime de 800 m. În Franța, a funcționat și un depozit subteran în mina de sare din Alsacia, dar după incendiile subterane din 2002, depozitul a fost închis [6].

Pentru depozitele subterane nu există valori limită pentru levigat, deoarece în astfel de spații de depozitare, datorită construcției lor, nu se formează filtrant. În schimb, o atenție deosebită este acordată informațiilor referitoare la pericolul de incendiu.

Nici pe unul dintre toate tipurile de depozite de deșeurii nu este prevăzută depozitarea deșeurilor explozibile, susceptibile la coroziune, ușor inflamabile, deșeurile instituțiilor medicale, anvelope nezdrobite, precum și deșeurii lichide. Privind deșeurile lichide a fost introdusă o modificare o dată cu adoptarea Regulamentului (CE) nr. 1102/2008 privind interzicerea exportului de mercur metalic și anumiți compuși de mercur, și a amestecurilor acestora, cât și depozitarea în siguranță a mercurului metalic. Conform cerințelor acestui regulament, începând cu data de 15 martie 2011 mercurul și anumiți compuși de mercur din diferite industriile sunt tratate ca deșeurii și trebuie să fie îndepărtate corespunzător, astfel încât să nu fie periculoase pentru sănătatea umană și pentru mediu. Comisia Europeană se așteaptă ca în UE până în 2020 să fie necesară eliminarea a aproximativ 10000 de tone mercurul metalic, care la temperatură și presiune normală este în stare lichidă [21]. Una dintre metodele de depozitare se propune amplasarea temporară sau permanentă în depozitele subterane.

1.1.4. Directiva UE privind emisiile industriale

Directiva 2010/75/CE privind emisiile industriale (engl. industrial emissions directive IED) [15] este un exemplu bun în care se arată eforturile UE pentru a atinge aplicarea unor standarde uniforme de protecție a mediului în construcția și funcționarea întreprinderilor industriale. Directiva privind emisiile industriale [15] este concepută pentru a înregistra toate emisiile provenite de la instalațiile industriale în aer, în apă și în sol împreună. Pentru acest

concept de integrare, directiva cuprinde două direcții. Mai întâi directiva dată formează reguli comune pentru

emiterea de permise (licențe), pentru punerea în funcțiune și exploatare a întreprinderilor industriale mari, în urma activităților cărora are loc poluarea mediului înconjurător. În al doilea rând, aceasta prevede necesitatea ca întreprinderile să utilizeze o abordare integrată pentru protecție mediului înconjurător, care ia în considerare toate procesele de producție pentru prevenirea transferului de poluanți dintr-un mediu, de exemplu solul sau apa, către altul, de obicei în aer.

Directiva privind emisiile industriale 2010/75/CE înlocuiește directiva anterioară privind prevenirea și controlul integrat al poluării (engl. Integrated Pollution Prevention and Control IPPC) [22] și combină cerințele altor șase directive sectoriale ale UE: cu privire la instalațiile mari de incinerare (Directiva 2001/80/CE), (Directiva 2000/75 / CE), utilizarea solvenților (Directiva 1999/13/CE), dioxidului de titan (Directiva 78/176/CEE, 82/883/CEE, 92/112/CEE).

Prima versiune a Directivei IPPC 96/61/CE a fost lansată în 1996 (la acel moment UE avea 15 țări). Directivă IPPC din 1996 ar fi trebuit să se aplice din acea dată instalațiilor noi industriale. Pentru instalațiile mai vechi care funcționau înaintea adoptării directivei, s-a presupus o perioadă de tranziție până la 31 octombrie 2007.

Conform directivei, statele membre ale UE ar trebui să prezinte Comisiei Europene la fiecare trei ani un raport privind modul în care se implementează cerințele directivei în țara lor. În multe țări ale UE perioada de tranziție pentru instalațiile industriale vechi nu a fost respectată [23].

În 2008 a fost emisă sub același nume directiva 2008/1/CE [22], combinând în ea toate schimbările. În acest moment în UE sunt deja 27 de state (așa-numita Europa 27). În cele din urmă în 2010, cerințele Directivei IPPC cu câteva modificări semnificative au fost integrate în Directiva 2010/75/CE privind emisiile industriale [15] (denumită în continuare directiva IED). Această directivă (engl. Industrial Emissions Directive IED) include următoarele inovații:

- adăugarea unei liste a instalațiilor industriale reglementate de directivă;
- cerințele privind eliberarea licențelor au fost într-o oarecare măsură înăsprite. În general, reguli mai clare, cu mai puține excepții;
- norme mai stricte pentru stabilirea valorilor limită de emisie în conformitate cu documentele BREFs (engl. Best Available Techniques Reference) acestea fiind documente de referință privind cele mai bune tehnologii disponibile;
- cerințe mai stricte pentru protecția solului și a apelor subterane;

- introducerea unui sistem de inspecții ecologice;
- adăugarea cerințelor pentru raportarea de către întreprinderi autorităților de reglementare;
- apare necesitatea de informare a populației referitor la echipamentele industriale, de exemplu rezultatele inspecțiilor oficiale privind ecologia.

Elementul central al directivei IED este întărirea valorii documentelor BREFs. Documentele BREFs sunt destinate pentru anumite tipuri de activități în procesul schimbului de informații între țările UE și conțin o listă de tehnologii deja implementate în întreprinderile din țările UE prin utilizarea cărora este posibilă reducerea emisiile totale de deșeuri ale întreprinderilor în mediul înconjurător.

Conform directivei IPPC anterioare [22], ghidurile BREF erau necesare numai pentru emiterea licențelor, dar nu erau atât de obligatorii. În acest sens, în fiecare țară din UE au existat diferențe mari în ceea ce privește modul de folosire a ghidurilor BREF în stabilirea valorilor limită de emisie. În trecut, acest lucru a condus în mod repetat la o executare insuficient de corectă a prescripțiilor din Directiva IPPC [22].

Conform noii directive IED [15], fiecărui ghid BAT (engl. Best Available Techniques) vor fi elaborate "concluzii BAT", acestea fiind publicate în Jurnalul Oficial al UE ca document. Ele conțin, de asemenea, informații privind nivelul de emisii în aer și evacuări în apă, care pot fi obținute prin utilizarea BAT. Instalațiile industriale care fac obiectul directivei IED [15] nu trebuie să depășească în timpul funcționării acest interval de limite de emisii, prescris în "concluziile BAT"

Trebuie remarcat faptul că proprietarul întreprinderii are dreptul de a alege orice tehnologie la discreția sa, chiar și cea care nu se găsește în cartea de referință BAT. Cu toate acestea, în procesul de autorizare, limitele de emisie sunt stabilite astfel încât să nu depășească limitele de emisii prescrise în "concluziile BAT".

Pentru dobândirea unei autorizații se depune o cerere, care trebuie să conțină următoarele informații:

- instalația industrială, tipul și domeniul de activitate al acesteia;
- materii prime și auxiliare, alte substanțe și date privind consumul de energie electrică utilizată sau produsă în fabrică;
- surse de emisie;
- starea teritoriului în care este situată întreprinderea;
- în anumite cazuri, un raport privind starea inițială a spațiului industrial în conformitate cu articolul 22 alineatul (2);

- tipul și cantitatea estimată a emisiilor provenite de la instalație în fiecare mediu (aer, apă, sol), precum și identificarea efectelor semnificative ale emisiilor asupra mediului;
- tehnologie propusă și alte metode de prevenire a emisiile provenite de la instalație sau, în cazul în care acest lucru nu este posibil, reducerea acestora;
- măsuri de prevenire, pregătire pentru reutilizare, reciclare și eliminare a deșeurilor generate în urma procesului de producție;
- măsuri planificate pentru monitorizarea emisiilor în mediul înconjurător;

Detaliile cerințelor privind pregătirea unei cereri de autorizare și procedura de examinare a acesteia sunt stabilite de legislația națională. Înainte de a lua o decizie finală cu privire la eliberarea unei autorizații, cererea trebuie făcută publică. Totodată, intervalele de timp pentru diferite etape a eliberării autorizației trebuie planificate astfel încât populația și părților interesate să aibă suficient timp să se pregătească de participarea efectivă la procesul de luare a deciziilor. În general, părțile interesate pot depune contestațiile organelor responsabile care trebuie să analizeze informațiile primite și propunerile către condițiile de autorizare. Pe baza rezultatelor procedurii de revizuire a cererii, se ia o decizie de eliberarea sau respingere a cererii. În cazul eliberării unei autorizații, organul de autorizare trebuie să transmită populației informații despre conținutul cererii și limitele stabilite, inclusiv prin intermediul internetului.

Directiva IED [15] stabilește și introduce noi norme privind monitorizarea respectării limitelor de emisie a instalațiilor industriale stabilite în autorizație. În conformitate cu articolul 23, statele membre UE trebuie să creeze un sistem de inspecție ecologică, care să includă un sistem comun de inspecție a problemelor ecologice. De asemenea, prevede necesitatea organul de inspecție la fața locului, adică verificarea instalațiilor industriale. Perioada între două inspecții la fața locului ar trebui să se bazeze pe o evaluare sistematică a riscurilor ecologice ale instalației industriale care nu ar trebui să depășească un an pentru instalațiile care reprezintă riscurile cele mai ridicate și trei ani pentru instalațiile care reprezintă riscuri scăzute. Aceasta, desigur, va conduce la controale mai frecvente. de către autoritățile de reglementare. În cazul unei inspecții planificate s-a constatat că instalația încalcă limitele specificate în autorizare, se efectuează un control suplimentar la fața locului în următoarele șase luni.

După fiecare inspecție la fața locului, organul de control trebuie să întocmească un raport cu concluzii relevante privind respectarea condițiilor și limitelor specificate în autorizație. Organul de control trebuie să prezinte raportul inspecție întreprinderii în termen de două luni și în plus, în termen de patru luni acest raport ar trebui să fie făcut și public. Astfel,

populația are mai multe oportunități de a obține informații despre instalații și de a influența procesul de obținere a autorizației.

De asemenea, trebuie remarcat faptul că, odată cu introducerea directivei IED [15], întreprinderile trebuie, de asemenea, să prezinte anual un raport către organele de control conținând informații privind rezultatele monitorizării interne de emisii, precum și metodologia, frecvența măsurărilor și procedurile de evaluare a datelor.

Sub acțiunea Directivei IED [15] intră majoritatea instalațiilor industriale din diferite industrii, inclusiv producerea și prelucrarea metalelor. În plus, directiva se aplică industriei energetice, chimice, tratării deșeurilor și anumitor procese din alte domenii de exemplu, producția de celuloză și hârtie, abatoare, etc., care sunt specificate în anexa I la directivă. În echivalent numeric, aproximativ 50000 de instalații industriale din UE fac obiectul directivei date, din care aproximativ 10000 sunt în Germania [24].

În cadrul producției și prelucrării metalelor, sunt enumerate următoarele procese, autorizarea cărora se efectuează în conformitate cu cerințele directivei IED:

1. Calcinarea și aglomerarea minereurilor metalice (inclusiv a minereurilor de sulf);
2. Producerea fontei sau a oțelului (topirea primară sau secundară), inclusiv pentru turnarea continuă, cu o capacitate de peste 2,5 tone pe oră;
3. Prelucrarea metalelor feroase
 - a) laminoare la cald cu o capacitate mai mare de 20 de tone de oțel brut pe oră;
 - b) unități de forjare și ștanțare, echipate cu ciocane de forjare a căror energie depășește 50 kJ per ciocan și puterea termică consumată depășește 20 MW;
 - c) aplicarea acoperirilor metalice de protecție pulverizate cu depunerea mai mare de 2 tone de oțel brut pe oră.
4. Exploatarea mașinii de turnare a metalelor feroase cu o capacitate mai mare de 20 tone/zi.
5. Prelucrarea metalelor neferoase
 - a) extracția metalelor neferoase din minereu, concentrate sau materii prime secundare prin procese metalurgice, chimice sau electrolitice;
 - b) topirea metalelor neferoase și exploatarea mașinilor de turnare a metalelor neferoase cu o capacitate de topire mai mare de 4 tone/zi pentru plumb și cadmiu sau mai mult de 20 de tone/zi pentru alte metale;
6. Tratarea suprafeței metalice sau a fibrelor de carbon prin mijloace electrolitice sau chimice, în cazul în care capacitatea băii depășește 30 m³.

În special, concluziile BAT vizează următoarele procese:

- încărcarea, descărcarea și manipularea materiilor prime vrac;
- mixarea și malaxarea materiilor prime;
- aglomerarea și peletizarea minereului de fontă;
- producerea cocsului din cărbune cocsificabil;
- producerea fontei în stare lichidă din furnal, inclusiv prelucrarea zgurii;
- producerea oțelului utilizând convertizorul cu oxigen, inclusiv desulfurarea oțelului în oală;
- producerea oțelului în cuptoare cu arc electric și prelucrarea zgurii;
- turnare continuă [brame subțiri/benzi subțiri și turnarea directă în plăci (în formă apropiată de cea finală)].

Țările UE au fost obligate ca până la data de 7 ianuarie 2013 să introducă cerințele directivei date în legislația națională. De asemenea au fost stabilite diferite perioade de tranziție pentru îndeplinirea cerințelor directivei în funcție de tipul instalației industriale. Pentru majoritatea instalațiilor, inclusiv producția și prelucrarea metalelor, termenul limită a fost 07.01.2014.

1.1.5. Cărțile de referință europene și documentele privind cele mai bune tehnologii disponibile

Termenul de „cea mai buna tehnologie disponibilă” (BAT) este definit în articolul 2(11) al Directivei IPPC ca fiind „cel mai efektiv și avansat stadiu al dezvoltării de activități și metodele lor de operare care indica oportunitatea practica a unei tehnici particulare de a menține emisiile în cadrul valorilor limita, proiectate să prevină și unde nu este posibil, să reducă emisiile în mediul înconjurător”. În anexa I la Directiva 2010/75/CE sunt menționate cărțile de referință europene privind emisiile industriale [15]. În conformitate cu directiva, conceptul de "cea mai bună tehnologie disponibilă" termenii utilizați înseamnă:

- cele mai bune - cele mai eficiente, care permit atingerea unui nivel ridicat de protecție a mediului în general;
- tehnologii - implică atât procese tehnologice, cât și metode de proiectare, construcție, întreținere, exploatare și scoaterea din exploatare a instalațiilor industriale.
- disponibile - suficient de dezvoltate pentru punerea în aplicare în masă în sectoarele relevante ale industriei, cu un echilibru între costuri și beneficii, asigurând fezabilitatea economică și tehnică;

Rolul Biroului European pentru Prevenirea și Controlul Integrat al Poluării (EIPPCB) este de a coordona schimbul de informații și de a garanta că informațiile sunt colectate și prelucrate în conformitate cu orientările cuprinse în prezentul document în scopul întocmirii sau revizuirii documentelor BREF. EIPPCB dirijează activitatea privind determinarea BAT definite în Directiva 2010/75/UE ghidat de principiul expertizei tehnice, al transparenței și al neutralității. Activitatea sa presupune verificarea independentă și analiza informațiilor colectate pentru obținerea concluziilor BAT. Pentru coordonarea schimbului de informații biroul EIPPCB este format dintr-o grupă de lucru, aceștea fiind reprezentanți ale țărilor membre.

Alegerea tehnologiei pentru BAT are loc în trei etape:

- a) validarea în cadrul întreprinderii;
- b) procesul de revizuire la nivel național;
- c) procesul de revizuire la nivel european.

Pentru clasificarea tehnologiei drept BAT, se iau în considerare următoarele criterii în conformitate cu anexa IV la Directiva IED [15]:

1. Tehnologii care produc puține deșeuri;
2. Folosirea substanțelor mai puțin nocive;
3. Stimularea reciclării substanțelor produse în acest proces și a deșeurilor, acolo unde este posibil;
4. Disponibilitatea metodelor de comparare a echipamentelor de producție sau a metodelor de operare care au fost testate cu succes la nivel industrial;
5. Progresul tehnic al tehnologiei și dezvoltarea cunoștințelor științifice;
6. Natura, impactul și volumul emisiilor;
7. Data intrării în procesul de producție a instalațiilor noi sau reconstruite;
8. Perioada necesară pentru introducerea celor mai bune tehnologii disponibile;
9. Consumul și natura materiilor prime (inclusiv a apei) folosite în procesul tehnologic și eficiența energetică.
10. Necesitatea de a preveni sau de a minimiza impactul emisiilor asupra mediului;
11. Necesitatea de a preveni accidentele și de a minimiza efectele lor asupra mediului.
12. Informații publicate de organizațiile internaționale.

Schimbul de informații privind BAT este un proces continuu și dinamic. Rezultatele procesului de informare sunt publicate sub forma cărților de referință privind BAT, care fac obiectul unor revizurii periodice, actualizări, perfecționări și extinderea datele raportate la fiecare 8 ani.

În prezent, Uniunea Europeană a elaborat și a adoptat 32 de documente BREF pentru diferite industrii, care au fost elaborate în conformitate cu Directivele IPPC [22] și IED [15]. Acestea pot fi împărțite în 2 grupe. 25 de cărți de referință conțin tehnologii pentru aplicații în una sau mai multe industrii, acestea sunt adesea denumite "verticale". Restul 7 cărți de referință sunt aplicabile pentru majoritatea industriilor, astfel încât acestea sunt numite "orizontale".

Pentru industria metalurgică s-au elaborat cinci cărți de referință:

- prelucrarea metalelor feroase
- producția de fier și oțel,
- producția și prelucrarea metalelor neferoase,
- fierăria și turnătoria,
- tratarea suprafețelor metalelor și a galvanizării (acoperiri electrochimice).

Manualul de referință privind BAT pentru producerea metalelor a fost adoptat în 2001 având o structură diferită de cea obișnuită, deoarece documentul prevede un proces complex de producere a metalelor neferoase simultan din materii prime și secundare. Metalele neferoase sunt împărțite în 8 grupe:

- 1) cupru și aliaje de cupru;
- 2) aluminiu și aliajele sale;
- 3) plumb și staniu;
- 4) zinc și cadmiu;
- 5) metale prețioase;
- 6) feroaliaje (de exemplu, FeCr, FeSi, FeMn, SiMn, FeTi, FeMo, FeV, FeB);
- 7) nichel și cobalt;
- 8) carbon și grafit.

Producția de carbon și grafit a fost inclusă într-un grup separat, deoarece multe procese de fabricare a acestora sunt efectuate de fabrici pentru producția de aluminiu primar. Revizuirea manualului de referință privind producerea metalelor neferoase a început în septembrie 2007 la Sevilla. La întâlnire au participat 50 de reprezentanți din 14 țări ale UE: Spania, Marea Britanie, Suedia, Olanda, Bulgaria, Franța, Polonia, Germania, Republica Cehă, Belgia, Finlanda, Letonia, Italia și Austria, precum și Norvegia, care nu este membră a UE, dar face parte din Spațiul Economic European. Dintre organizațiile industriale au participat Eurometaux, European Aluminium Association (EAA), European Copper Institute (ECI), European Carbon and Graphite Association (ECGA), EuroAlliages (EA), European Nickel Association (ENIA), International Zinc Association, precum și reprezentanți ai unor companii individuale [25].

În octombrie 2014, a fost prezentat proiectul final actualizat pentru producerea metalelor neferoase. Proiectul este disponibil pe site-ul Biroului (<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/>) [26]. La 13 iunie 2016, Comisia Europeană a publicat oficial "concluziile" privind producția metale neferoase.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Catrin Gesse. Rezervele nefolosite, eficacitatea în logistica de eliminare a deșeurilor.
- [2] Caskin S. Dreptul Uniunii Europene - 2010
- [3] Prof. Dr. Martin Beckmann. Einführung in der Sammlung Abfallrecht. München: Beck, 2011. S. XIII-XLII.
- [4] Interinstitutionelle Regeln für Veröffentlichungen // Europa. Das Portal der Europäischen Union.
- [5] Kranert M., Cord-Landwehr K. Einführung in die Abfallwirtschaft. 4. Auflage. – Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2010,
- [6] Council Directive 75/442/EEG of the European Parliament and of the Council of 15 July 1975 on waste.
- [7] Directive 2006/12/EC of the European Parliament and of the Council of 5 April 2006 on waste.
- [8] Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives
- [9] Decision No 1600/2002/EC of the European Parliament and of the Council of 22 July 2002 laying down the Sixth Community Environment Action Programme Official Journal L 242, 10.9.2002, p. 1–15
- [10] Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles Official Journal L 269/34, 21.10.2000.
- [11] Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) - Official Journal L 197/38, 24.7.2012.
- [12] Council Directive 1999/31/EG of 26 April 1999 on the landfill of waste Official Journal L 182, 16/07/1999 P. 0001 – 0019.
- [13] Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) Official Journal L 334/17, 17.12.2010.
- [14] Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency
- [15] Council regulation (EU) No 333/2011 of 31 March 2011 establishing criteria determining when certain types of scrap metal cease to be waste under Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council Official Journal, L 94/2 of 8.4.2011.
- [16] Commission regulation (EU) No 715/2013 of 25 July 2013 establishing criteria determining when copper scrap ceases to be waste under Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council Official Journal, L 201/14 of 26.7.2013.
- [17] Wehrens S. Ende der Abfalleigenschaft – Aufwand und Nutzen einer Anerkennung am Beispiel von Fe-, Stahl- und Al-Schrotten und Ausblick auf Glas, Papier, Kupfer, Kunststoffe // Recycling und Rohstoffe. – Band 6, 2013.
- [18] Stief K., 40 Jahre Deponietechnik – Ein subjektiver Rückblick // Müll und Abfall. – April 2009.

- [19] 2003/33/EC: Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC Official Journal L 011, 16/01/2003 P. 0027 – 0049.
- [20] Bilitewski B., Härdtle G. Abfallwirtschaft. Handbuch für Praxis und Lehre. 4. Auflage. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, ISBN 978-3- 540-79530-8.
- [21] Engelmann B. Die änderung der Deponieverordnung. 28. Fachtagung «Die sichere Deponie 2012 – Sicherung von Deponien und Altlasten mit Kunststoffen».
- [22] Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control Official Journal L 24/8, 29.1.2008.
- [23] DECIZIA DE PUNERE ÎN APLICARE A COMISIEI din 28 februarie 2012 de stabilire a concluziilor privind cele mai bune tehnici disponibile (BAT) în temeiul Directivei 2010/75/UE a Parlamentului European și a Consiliului privind emisiile industriale pentru producerea fontei și a oțelului
- [24] Wegweiser Beste Verfügbare Techniken Made in Germany (September 2015) // Umweltbundesamt (Deutschland).
- [25] Technical Working Group for the Review of the Non Ferrous Metals Industries BREF. Record of the kick-off meeting Sevilla 24 – 26 September 2007 // The European Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Bureau (EIPPCB).
- [26] DIRECTIVA 1999/31/CE A CONSILIULUI din 26 aprilie 1999 privind depozitele de deșeuri

CAPITOLUL 2

TIPURI DE DEȘEURI

2.1. Clasificarea deșeurilor

Clasificarea deșeurilor industriale este posibilă în funcție de diferite criterii, dintre care următoarele pot fi considerate ca fiind de bază:

- după sectorul industriei;
- după faza compusului ;
- după ciclurile de producție.

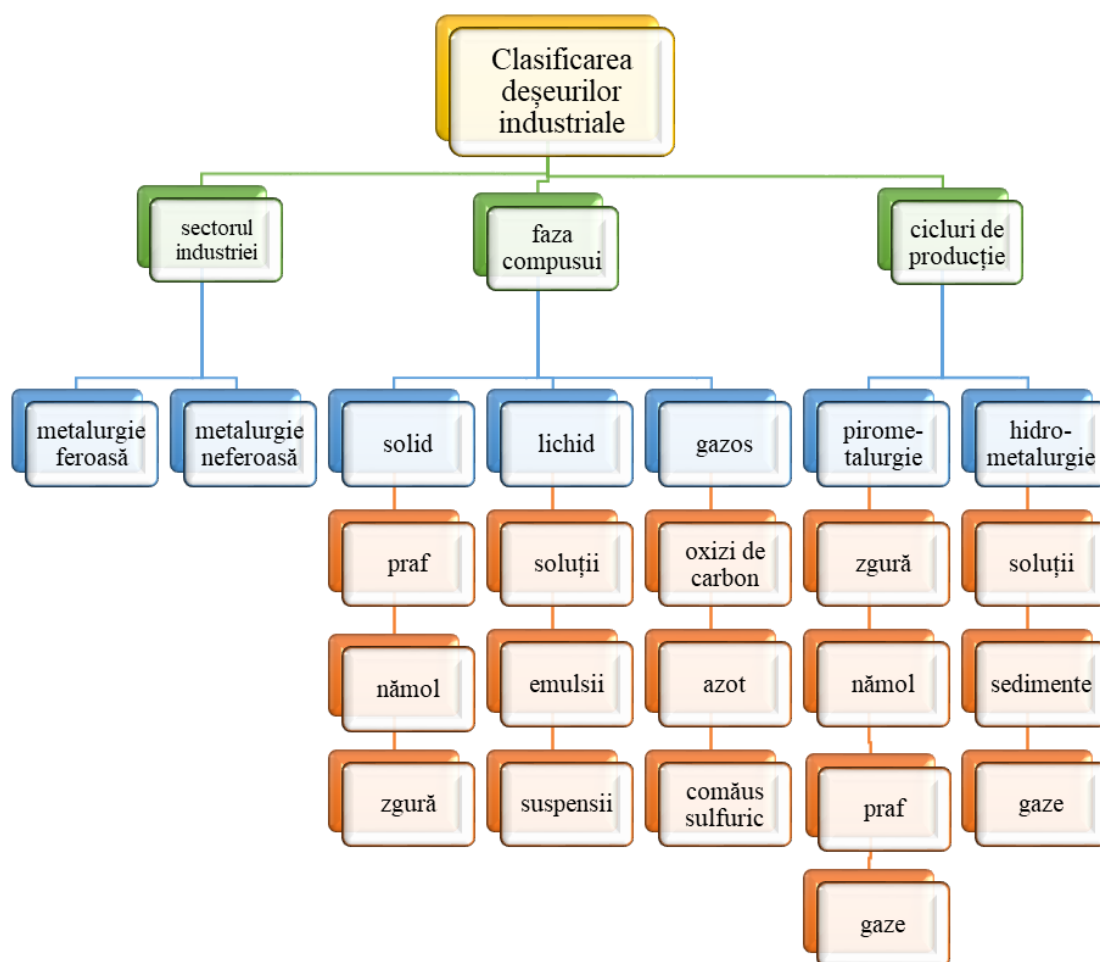


Figura 2.1. Clasificarea deșeurilor din industria metalurgică

Deșeurile mai sunt clasificate în deșeuri periculoase și nepericuloase, deoarece pot prezenta pericol pentru sănătatea oamenilor și mediului înconjurător. Gestionarea deșeurilor

periculoase este supusă unor cerințe speciale și verificat de autoritățile competente ale statului.

Unica bază pentru marcarea deșeurilor în Uniunea Europeană este oferită de Catalogul European al Deșeurilor, care clasifică deșeurile după tipul lor.

2.1.1. Locul deșeurilor metalurgice în catalogul european al deșeurilor

Catalogul European al Deșeurilor a fost aprobat prin Decizia Comisiei 2000/532/CE din 3 mai 2000 [10]. Acesta reprezintă baza pentru aplicarea uniformă a normelor și cerințelor legale în domeniul gestionării deșeurilor în țările membre ale Uniunii Europene, pentru raportarea și punerea în aplicare a cerințelor Convenției de la Basel privind circulația transfrontalieră a deșeurilor periculoase și eliminarea acestora. Pentru introducerea acestui catalog în legislația națională, țărilor participante li s-a acordat un termen limită până pe 1 ianuarie 2002.

Catalogul European al Deșeurilor se bazează pe anexa III la Directiva 2008/98/CE privind deșeurile [1], în care sunt incluse proprietățile periculoase ale deșeurilor. În legătură cu înlocuirea anexei III a suferit modificări și catalogul dat prin Decizia 2014/955/CE [6] în 2014.

Catalogul European al Deșeurilor conține o listă de tipuri diferite deșeuri, acoperind atât deșeurile nepericuloase, cât și cele periculoase. Catalogul este aplicat în două domenii principale:

- etichetarea deșeurilor în mod uniform în toate țările UE;
- clasificarea deșeurilor în funcție de pericolul lor

Etichetarea deșeurilor se face prin atribuirea unui cod de șase cifre. Primele două cifre ale codului indică numărul capitolului. Fiecare capitol include grupe speciale de deșeuri, care definesc următoarele două cifre ale codului. Catalogul European al Deșeurilor este prezentată în Tabelul. 2.1, cu cele 20 de capitole.

- 01 Deșeuri provenite din explorarea minelor și carierelor, precum și din tratarea fizică și chimică a minereurilor
- 02 Deșeuri provenite din agricultură, horticultură, acvacultură, silvicultură, vânătoare și pescuit, pregătirea și procesarea alimentelor
- 03 Deșeuri provenite din prelucrarea lemnului și din fabricarea panourilor și a mobilei, a celulozei, hârtiei și cartonului
- 04 Deșeuri provenite din industria pielăriei, a blănăriei și din industria textilă

- 05 Deșeuri provenite din rafinarea petrolului, de la purificarea gazului natural și din tratarea pirolitică a cărbunelui
- 06 Deșeuri rezultate din procesele chimiei anorganice
- 07 Deșeuri rezultate din procesele chimiei organice
- 08 Deșeuri rezultate din fabricarea, distribuția și utilizarea produselor de acoperire (vopseluri, lacuri și emailuri vitrificate), a adezivilor, a masticurilor și a cernelurilor tipografice
- 09 Deșeuri din industria fotografică
- 10 Deșeuri rezultate din prelucrarea termică
- 11 Deșeuri rezultate din tratarea chimică a suprafețelor și din acoperiri ale metalelor și ale altor materiale, hidrometalurgia neferoasă
- 12 Deșeuri rezultate din modelarea și tratarea mecanică și fizică a suprafețelor metalelor, și materialelor plastice
- 13 Deșeuri din uleiuri uzate și comestibili lichizi uzați (cu excepția uleiurilor comestibile, grupele 05 și 12)
- 14 Deșeuri de solvenți organici, agenți de răcire și agenți de propulsare (cu excepția capitolelor 07 și 08)
- 15 Deșeuri de ambalaje; absorbanți, materiale de lustruire, materiale filtrante și îmbrăcăminte de protecție nespecificată
- 16 Deșeuri nespecificate în altă parte în listă
- 17 Deșeuri de construcții și demolări (inclusiv pământ excavat din teritorii contaminate)
- 18 Deșeuri provenite din activități de asistență medicală sau veterinară și/sau din cercetări (cu excepția deșeurilor de la prepararea alimentelor în bucătării sau restaurante, care nu provin direct din activitățile de asistență medicală)
- 19 Deșeuri provenite de la instalații de tratare a reziduurilor, de la stațiile de epurare a apelor reziduale
- 20 Deșeuri municipale (deșeuri menajere și deșeuri similare provenite din comerț și industrie), inclusiv fracțiuni colectate separat.

Deșeurile metalurgice se regăsesc în patru capitole ale Catalogui European al Deșeurilor:

1 - deșeurile rezultate din exploatarea și extracția, precum și prelucrarea fizică și chimică a mineralelor;

10 - deșeuri rezultate din prelucrarea termică;

11 - deșeuri rezultate din tratarea chimică a suprafețelor și din acoperiri ale metalelor și ale altor materiale, hidrometalurgia neferoasă;

12 - deșeuri rezultate din modelarea și tratarea mecanică și fizică a suprafețelor metalelor, și materialelor plastice.

Deșeurile rezultate din procesul de topire sunt scrise în capitolul 10 sub formă de metode termice, care la rândul lor din 14 grupuri de deșeuri, dintre care 9 se referă la prelucrarea metalelor feroase și neferoase:

10 02: deșeuri provenite din industria fierului și oțelului;

10 02 01- deșeuri de la procesarea zgurii;

10 02 02- zgură neprocesată;

10 02 07*- deșeuri solide rezultate din epurarea gazelor cu conținut de substanțe periculoase;

10 02 08- deșeuri solide de la epurarea gazelor, altele decât cele specificate la 10 02 07;

10 02 10- cruste de ținder;

10 02 11*- deșeuri de la epurarea apei de răcire cu conținut de ulei.

10 03: deșeuri din pirometalurgia aluminiului:

10 03 02- resturi de anozii;

10 03 04*- zguri de la topirea primară;

10 03 05- deșeuri de alumina;

10 03 08*- zguri saline de la topirea secundară;

10 03 09*- scorii negre de la topirea secundară;

10 03 15*- cruste care sunt inflamabile sau emit, în contact cu apa, gaze inflamabile în cantități periculoase.

10 04: deșeuri din pirometalurgia plumbului:

10 04 01*- zguri de la topirea primară și secundară;

10 04 02*- scorii și cruste de la topirea primară și secundară;

10 04 03*- arseniat de calciu;

10 04 04*- praf din gazele de ardere;

10 04 05*- alte particule și praf;

10 04 06*- deșeuri solide de la epurarea gazelor;

10 04 07*- nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor;

10 04 09*- deșeuri de la epurarea apei de răcire cu conținut de ulei;

10 04 10- deșeuri de la epurarea apelor de răcire, altele decât cele specificate la 10 04 09;

10 04 99 deșeuri nespecificate.

10 05: deșeuri din pirometalurgia zincului:

10 05 01- zguri de la topirea primară și secundară;

10 05 03*- praf din gazele de ardere;

10 05 04- alte particule și praf;

10 05 05*- deșeuri solide de la epurarea gazelor;

10 05 06*- nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor;

10 05 08*- deșeuri de la epurarea apei de răcire cu conținut de ulei.

10 06: deșeuri din pirometalurgia cuprului:

10 05 01- zguri de la topirea primară și secundară;

10 05 03*- praf din gazele de ardere;

10 05 04- alte particule și praf;

10 05 05*- deșeuri solide de la epurarea gazelor;

10 05 06*- nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor;

10 05 08*- deșeuri de la epurarea apei de răcire cu conținut de ulei;

10 06 07*- nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor;

10 06 09*- deșeuri de la epurarea apei de răcire cu conținut de ulei.

10 07: deșeuri din pirometalurgia argintului, aurului și a platinei:

10 07 01- zguri de la topirea primară și secundară;

10 07 02- scorii și cruste de la topirea primară și secundară;

10 07 03- deșeuri solide de la epurarea gazelor;

10 07 04 alte particule și praf;

10 07 05- nămoluri și turte de filtrare de la epurarea gazelor;

10 07 07*- deșeuri de la epurarea apei de răcire cu conținut de ulei.

10 08: deșeuri din pirometalurgia altor metale neferoase:

10 08 04- particule și praf;

10 08 08*- zgură salină de la topirea primară și secundară;

10 08 09- alte zguri;

10 08 10*- scorii și cruste care sunt inflamabile sau emit, în contact cu apa, gaze inflamabile în cantități periculoase;

10 08 11- scorii și cruste, altele decât cele specificate la 10 08 10;

10 08 12*- deșeuri cu conținut de gudroane de la producerea anozilor.

10 09: deșeuri din turnarea metalelor feroase:

10 09 03- zgură de topitorie;

10 09 05*- miezuri și forme de turnare care nu au fost folosite la turnare cu conținut de substanțe periculoase;

10 09 06- miezuri și forme de turnare care nu au fost folosite la turnare, altele decât cele specificate la 10 09 05;

10 09 07*- miezuri și forme de turnare care au fost folosite la turnare cu conținut de substanțe periculoase;

10 09 08- miezuri și forme de turnare care au fost folosite la turnare, altele decât cele specificate la 10 09 07;

10 09 09*- praf din gazele de ardere cu conținut de substanțe periculoase.

10 10: Deșeuri din turnarea metalelor neferoase:

10 10 03- zgură de topitorie;

10 10 05*- miezuri și forme de turnare care nu au fost folosite la turnare cu conținut de substanțe periculoase;

10 10 06- miezuri și forme de turnare care nu au fost folosite la turnare, altele decât cele specificate la 10 10 05;

10 10 07*- miezuri și forme de turnare care au fost folosite la turnare cu conținut de substanțe periculoase;

10 10 08- miezuri și forme de turnare care au fost folosite la turnare, altele decât cele menționate la rubrica 10 10 07.

Fiecare grup conține un număr diferit de tipuri de deșeuri.

Odată cu identificarea deșeurilor, cu ajutorul catalogului s-a făcut o divizare fundamentală în deșeuri periculoase și nepericuloase. Deșeurile periculoase sunt marcate cu un asterisc (*). Marcarea cu un asterisc permite utilizatorului să clasifice rapid și ușor deșeuri ca periculoase sau nepericuloase. Reciclarea deșeurilor periculoase necesită o reglementare specială a statului, în conformitate cu legislația națională a țărilor UE.

Catalogul European al Deșeurilor includea un total de 839 tipuri de deșeuri, dar acum, după ce au fost introduse modificări prin Decizia 2014/955/CE [6] a crescut numărul lor până la 842, deoarece au fost adăugate trei tipuri de deșeuri periculoase:

010310 * - nămoluri roșii rezultate din producerea aluminei, care conțin substanțe periculoase, altele decât deșeurile menționate la 01 03 07;

160307 * - mercur metalic;

190308 * - mercur parțial stabilizat.

Acum, din cele 842 tipuri de deșeuri, 408 sunt desemnate periculoase [7], dar în catalog același tip de deșeu poate fi definit ca deșeu periculos sau nepericulos cunoscute sub

numele de intrari: "periculoase în oglindă" (mirror hazardous) și "nepericuloase în oglindă" ("mirror non-hazardous"). În acest caz, deșeurile periculoase sunt întotdeauna enumerate primele și marcate cu un asterisc. Următoarea linie repetă același tip de deșeu, dar acum fără asterisc. Astfel, din 408 tipuri de deșeuri periculoase, doar 228 dintre ele sunt considerate în mod automat periculoase și 236 nepericuloase [7], de exemplu:

10 03 02 - resturi anodice (nepericuloase);

10 03 04 * - zguri provenite din topirea primară (periculoase);

20 01 21 * - lămpi fluorescente și alte deșeuri care conțin mercur (periculoase).

Pentru a determina clasificarea deșeurilor "oglină", trebuie mai întâi evaluat conținutul de substanțe și caracteristici periculoase și enumerate în anexa III la directivă 2008/98/CE [1]. Datorită modificărilor din Decizia 2014/955/CE [6], lista proprietăților periculoase și criteriile de determinare a acestora este oarecum diferită față de cea precedentă, deși numărul de proprietăți periculoase nu s-a schimbat, rămânând 15. Caracteristicile sunt acum codificate cu două litere HP (engl. hazardous properties). În tabelul 2.1 sunt prezentate proprietățile periculoase ale deșeurilor.

Tabelul 2.1. Proprietăți ale deșeurilor care fac ca acestea să fie periculoase conform Deciziei 2014/955/CE

Codul proprietății	Proprietatea
HP1	Explozive
HP2	Oxidante
HP3	Inflamabile
HP4	Iritante – iritarea pielii și leziuni oculare
HP5	Toxicitate asupra unui organ țintă specific/toxicitate prin aspirare
HP6	Toxicitate acută
HP7	Cancerigene
HP8	Corozive
HP9	Infecțioase
HP10	Toxice pentru reproducere
HP11	Mutagene
HP12	Degajarea unui gaz cu toxicitate acută
HP13	Sensibilizante
HP14	Ecotoxice
HP15	Deșeuri capabile să dezvolte una dintre proprietățile periculoase menționate mai sus pe care deșeurul inițial nu o prezintă în mod direct

Clasificarea anumitor tipuri de deșeuri depinde de conținut substanțelor periculoase în ele. Deșeurile sunt periculoase dacă au anumite proprietăți ale HP3 - HP8, HP10 și HP11 criterii care au fost, de asemenea, adaptate la legislația privind substanțe periculoase.

În cele mai multe cazuri, modificarea clasificării proprietăților periculoase nu ar trebui să ducă la schimbări semnificative în practică, deoarece aceasta a afectat doar deșeurile "oglină", pericolul cărora trebuie verificat în fiecare caz în parte.

2.2. Clasificarea deșeurilor după origine

Numai 15-30% din deșeurile metalurgice sunt prelucrate în vederea extragerii elementelor valoroase ale compoziției. Aproximativ 20-30% din deșeurile industriale din metalurgia feroasă și neferoasă sunt folosite în industria construcțiilor, dar partea cea mai mare dintre ele sunt duse în depozitele de deșeuri.

2.2.1. Deșeuri metalurgice feroase

În funcție de natura procesului și de tipul cuptoarelor, zgura rezultată din metalurgia feroasă este împărțită în următoarele tipuri: zgură de furnal, zgură obținută din topirea oțelului, zgură din producerea de feroaliaje; zgură de cazan (figura 2.2.).

Cea mai mare parte de zgură rezultă în furnal, pentru fabricarea unei tone de fontă se obțin 0,6-0,7 tone de zgură. Există metode prin care rezultă o cantitate de zgură cu mult mai mică la producerea unei tone de fontă, cum ar fi: în cuptorul Siemens-Martin - 0,2-0,3 tone; metoda lui Bessemer și Thomas - 0,1-0,2 tone; la topirea oțelului în cuptoare electrice - 0,1-0,04 tone. Cantitatea de zgură din producția de feroaliaj este relativ mică.

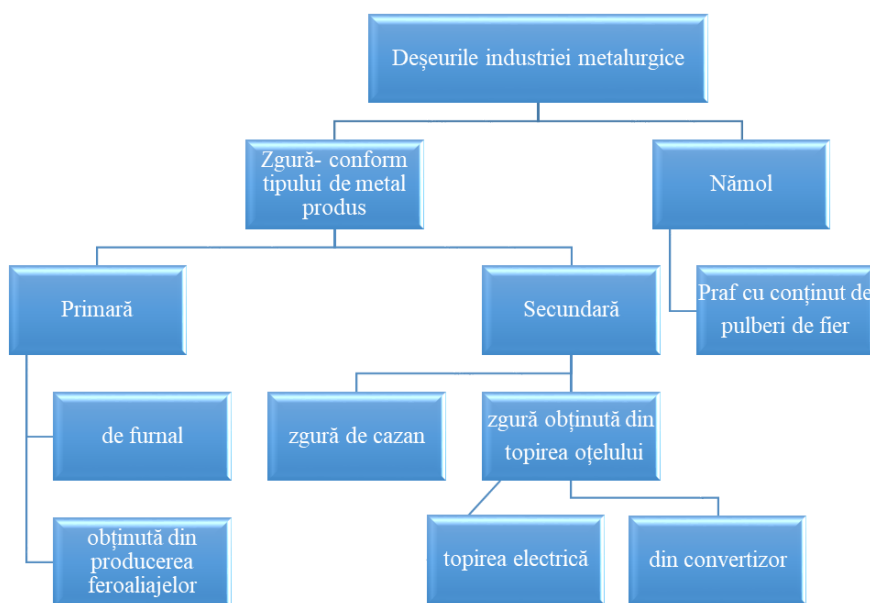


Figura 2.2. Zgura rezultată din metalurgia feroasă

Compoziția chimică a zgurilor de furnal este în principal reprezentată de patru oxizi: CaO (29-30%), MgO (0-18%), Al₂O₃ (5-23%) și SiO₂ (30-40%). Într-o cantitate mică, ele conțin oxizi de fier (0,2-0,6%) și mangan (0,3-1%), precum și sulf (0,5-3,1%). Zgura obținută de la topirea oțelului are un conținut mai mare de oxizi de fier (până la 20%) și de mangan (până la 10%).

În figura 2.3. sunt prezentate date despre utilizarea zgurii rezultate din metalurgia feroasă.

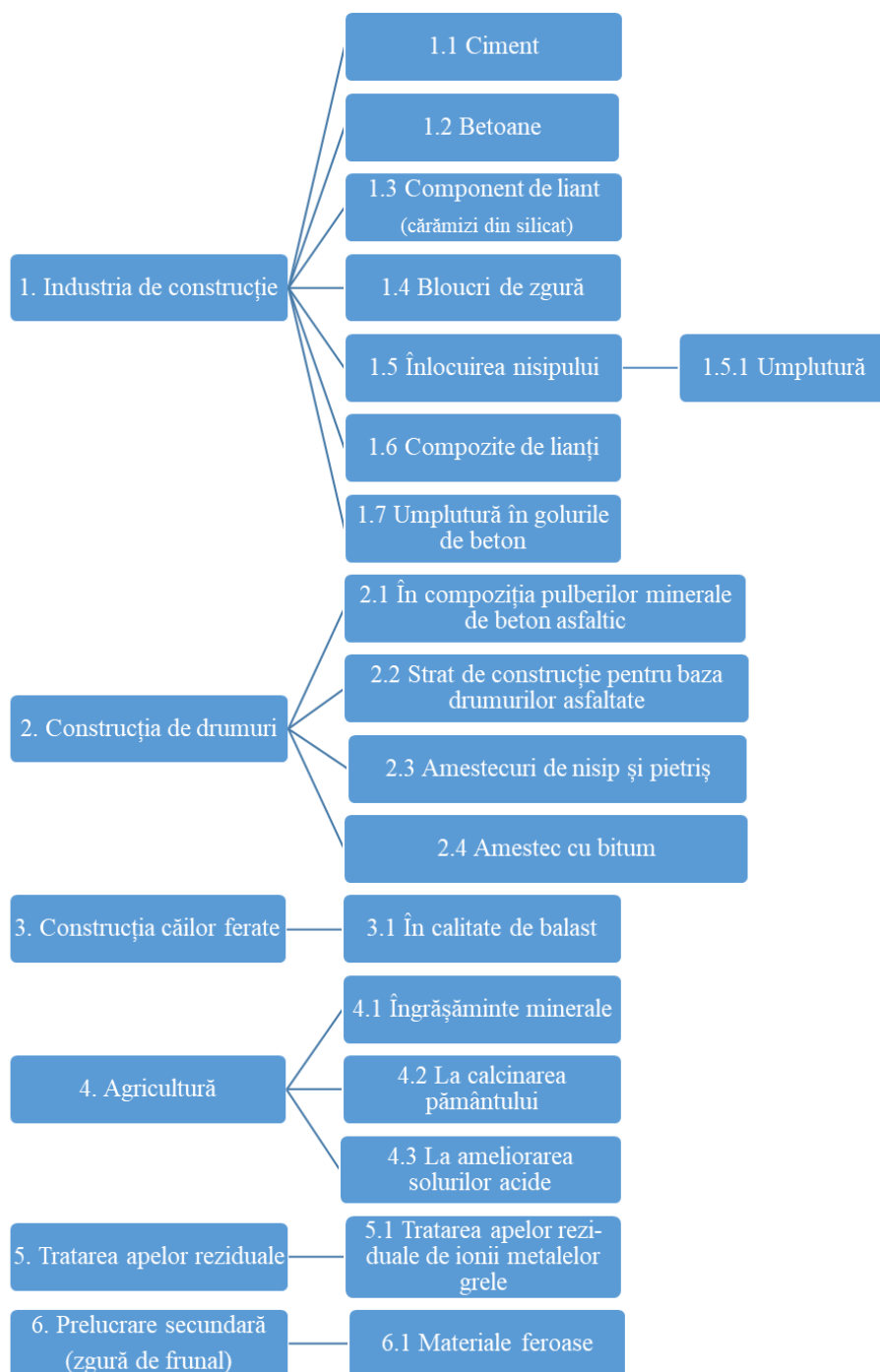


Figura 2.3. Domeniile de utilizare a zgurii rezultate din metalurgia feroasă

La dezasamblarea căptușelilor refractare și cuptoarelor se formează resturi refractare utile pentru utilizare ulterioară. Cantitatea principală de resturi refractare se formează la întreprinderile din metalurgia feroasă și neferoasă. O cantitate semnificativă de resturi refractare se formează în dispozitive de turnare a oțelului, adică în oala de turnare care este căptușită în principal cu silicat de aluminiu refractar.

Deșeurile cele mai valoroase în industria metalurgică sunt cele care conțin fier (praf, nămol, zgură).

Nămolurile întreprinderilor din metalurgia feroasă sunt împărțite în: nămoluri rezultate de la furnal (filtrarea cuptoarelor); filtrarea gazului din cuptorul Siemens-Martin; nămoluri rezultate de la aglomerarea peletelor. Conform conținutului lor de fier, acestea sunt împărțite după cum urmează: bogate (55-67%) din purificatoarele de gaze (cuptoare Siemens-Martin) și convertizoare; relativ bogat (40-55%) – nămol și praf din aglomerarea peletelor; sărac (30-40%) - nămol și praf de la filtrarea gazelor.

Fabricile metalurgice produc o cantitate semnificativă de diverse pulberi de fier și nămoluri. Acestea pot fi utilizate cu succes ca aditiv de corecție feroasă în producția de ciment prin măcinarea clincherului. Adaosurile cu conținut de fier se utilizează în producția de lut expandat pentru a îmbunătăți umflarea și sinterizarea materiei prime de argilă.

Deșeurile din producția de ferosiliciu sunt particule fine mai mult decât 90% constau din particule de dioxid de siliciu amorf cu un diametru mai mic de 1 micron. Acest praf, atunci când este introdus în beton în combinație cu un aditiv de plastifiere poate mări semnificativ rezistența, în consecință, poate reduce consumul de ciment.

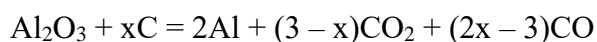
Direcția principală de utilizare rațională a nămolurilor este utilizarea lor ca aditiv la amestecul de sinterizare.

2.2.2. Deșeuri provenite din metalurgia neferoasă

Numai 15-30% din deșeurile metalurgice sunt prelucrate în vederea extragerii elementelor valoroase ale compoziției. Aproximativ 20-30% din deșeurile industriale din metalurgia feroasă și neferoasă sunt folosite în industria construcțiilor, dar partea cea mai mare dintre ele sunt duse în depozitele de deșeuri.

2.2.2.1. Deșeuri din industria aluminiului

Principala metodă industrială de producere a aluminiului primar este electroliza topiturilor de criolit-alumină:



Deșeurile din industria aluminiului reprezintă aproximativ 22,5% din toate deșeurile generate în producția de metale neferoase.

În producția de aluminiu în urma operațiilor tehnologice și auxiliar sunt generate diverse tipuri de deșeuri:

- curățarea electrofiltrelor (praf rezultat din producția de aluminiu);
- purificarea gazelor de electroliză (nămol mineral din curățarea gazelor din producția de aluminiu);
- electroliza (spuma de carbon);
- curățarea tancurilor de smoală (precipitat de smoală);
- spalarea pieselor de vehicule (detergenți de deșeuri din piese de spălare (conținut de produse petroliere mai mic de 15%));
- înlocuirea căptușelii; repararea oalelor de turnare;
- schimbarea căptușelei;
- înlocuirea căptușelii cuptorului (căptușeală din cuptoarele de topire și din cuptoarele de retopire);
- lichidarea revărsărilor de petrol (rumeguș contaminate cu uleiuri într-o cantitate mai mică de 15%);
- ștergerea echipamentelor uleioase (material de curățare contaminat cu uleiuri mai mici de 15%);
- înlocuirea filtrelor utilizate (filtre de ulei, filtre de combustibil utilizate (conținut de ulei mai mic de 15%));
- curățarea rezervoarelor (pietriș cu conținut de uleiuri mai mici de 15%);
- deșeuri de azbest (inclusiv deșeuri și resturi);
- ascuțirea uneltelor de tăiere (praf abraziv și praf din măcinarea metalelor feroase cu un conținut de metal mai mic de 50%);

Pentru obținerea aluminiului este nevoie de materie primă - alumină, care în principal este obținut din bauxită.

Producția de alumină este un consumator major de materii prime naturale (bauxită, nefelin, calcar, etc.). Extragerea din această materie primă a tuturor componentelor valoroase obligă utilizarea acestora la maxim.

Alumina de calitate înaltă care satisface cerințele producției aluminiului electrolitic, este obținută din bauxită. Deșeurile inevitabile ale acestei producții sunt "nămolurile roșii".

2.2.2.1.1. Deșeuri de nămol roșu din producția aluminei

"Nămolul roșu" (engl. red mud) se formează în timpul rafinării bauxitei în producerea de alumina în așa numitul proces Bayer (procesul de obținere a oxidului de aluminiu pur).

Fiecare tonă de alumina produsă rezultă de la 360 la 800 kg nămol. În prezent, cea mai mare parte a nămolurilor de bauxită sunt depozitate în haldele de nămol. Acestea sunt echipate astfel încât substanțele alcaline conținute în deșeuri să nu pătrundă în apele subterane. Din motiv că au un conținut ridicat de oxizi de fier nu pot fi utilizate ca materie primă principală pentru producerea cimentului. Nămolul de bauxită este folosit ca aditiv de corecție feroasă în producția de ciment prin măcinarea clincherului, precum și ca un aditiv activ mineral. Pentru utilizarea mai eficientă a nămolurilor au fost elaborate tehnologii de producție a cărămizilor de ceramică și de silicat. Nămolul uscat este utilizat ca umplutură pentru vopsele, masticuri, mase plastice.

2.2.2.1.2. Deșeuri din producția aluminiului primar

În cadrul producției de metale primare prin electroliză se generează deșeuri gazoase, lichide și solide [8,9].

Cele mai periculoase emisii ale producției de aluminiului din punct de vedere al influenței asupra atmosferei îl prezintă benz (a) pirenul (clasa de pericol I), fluoruri gazoase solubile (clasa de pericol 2). Trebuie de asemenea remarcate și deșeurile mai puțin periculoase, dar care se elimină în cantități mari, praf anorganic cu conținut de SiO_2 de până la 20% (clasa de pericol 3); dioxidul de sulf (clasa de pericol 3) și monoxidul de carbon (clasa de pericol 4).

Procesul de producere electrolitică a aluminiului în electrolizor este însoțită de eliberarea gazelor anodice care conțin praf și gaze, precum și substanțe rășinoase (hidrocarburi). În compoziția acestora intră câteva zeci de compuși organici, reprezentați de hidrocarburile aromatice policiclice. Gazele anodice folosite la producerea electrolizei prezintă pericol ecologic pentru regiunile din apropierea fabricii. Acest pericol se datorează prezenței unor compuși chimici foarte toxici în componența gazelor. Prin urmare, în majoritatea fabricilor de aluminiu, cea mai mare parte a emisiilor gazoase este capturată și neutralizată cu ajutorul instalațiilor speciale de tratare a gazelor.

În procesul de producere a electrolizei există două surse de poluare a aerului atmosferic: coșurile de fum ale instalațiilor de tratare a aerului și instalațiile de aerare a încăperilor unde are loc electroliza.

Gazele anodice folosite la producerea electrolizei ar trebui considerate un sistem de aerodispersie sau aerosol, pentru că în acest caz în calitate de mediu de dispersie este un gaz, dar în calitate de fază dispersă – particule solide și lichide.

Aerosolii pot fi:

1) **în stare dispersă** - dacă aceștea sunt obținuți ca rezultat al măcinării sau pulverizării materiei prime;

2) **în stare condensată** - dacă aerosolii sunt formați în timpul condensării vaporilor suprasaturați, conducând la formarea de produse nevolatile.

Există mai multe tipuri de aerosoli: ceață, praf, fum. Ceață sunt numiți atât aerosolii condensati cât și cei dispersi care conțin particule lichide. Praful sunt numiți aerosolii dispersivi cu o fază dispersată solidă. În aerosolii de tip fum se includ aerosolii condensati cu fază dispersată solidă.

În conformitate cu clasificarea de mai sus a aerosolilor, gazele anodice din electrolizor sunt praful și fumul, dar gazul evacuat în atmosferă după curățarea umedă este mai corect să fie considerat praf și ceață.

Uneori aerosolii sunt clasificați în funcție de dimensiunea particulelor fazei dispersate. Pentru particulele solide: praf grosier - mai mult de 10 microni, praf fin - 110 microni, fum - mai puțin de 1 micron. Pentru particule lichide: stropi - mai mult de 10 microni, ceață - mai mică de 1 micron.

Emisiile dispersate în aer a poluanților proveniți din electrolizor sunt împărțite astfel:

- a) emisiile direcționate către sistemele de curățare cu gaze,
- b) emisiile eliberate în atmosferă prin intermediul unor sisteme de aerare din clădirile de producție [9].

Clasificarea deșeurilor solide

Pentru producția de aluminiu deșeurile solide includ:

- pierderea materiilor prime în timpul descărcării și transportului în depozit;
- praf antrenat prin ventilație și prin gazele de evacuare din electrolizor;
- spumă de cărbune îndepărtată de pe suprafața electrolitului (spuma este formată din cauza reactivității diferite a componentelor masei anodice - cocs și smoală, precum și datorită oxidării carbonului anodului cu oxigenul atmosferic [2]);
- deșeurile de flotație a spumei de cărbune și de nămol;
- deșeurile generate în timpul reparației capitale a electrolizorilor: caramidă refractară, tije catodice și anodice, piese metalice.

2.3. Caracteristica cantitativă a formării deșeurilor metalurgice în Europa

Deșeurile industriale se referă la produse, materiale și substanțe rezultate din activitatea de producție a omului. Compoziția lor nu corespunde cu compoziția medie a deșeurilor municipale, dar dimpotrivă, este specifică anumitor ramuri industriale. Din acest motiv cantitatea de deșeuri industriale este afectată de următorii factori: specificul industriei, mărimea întreprinderii, măsurile implementate pentru reducerea generării deșeurilor și introducerea tehnologiilor care generează mai puține deșeuri. În același timp, pentru motivarea întreprinderilor care introduc tehnologiile de reducere a deșeurilor au parte de anumite beneficii: prețurile materiilor prime și a resurselor secundare și costurile de eliminare a deșeurilor.

Pentru a estima cantitatea de deșeuri metalurgice din Uniunea Europeană se va analiza volumul producției de aluminiu.

2.3.1 Industria aluminiului în Uniunea Europeană

Industria aluminiului din Uniunea Europeană include producția de bauxită și producția de alumină, producția de aluminiu primar și secundar, producerea semifabricatelor (ex. profile, sârmă, tabla, folie, țevi) și produse speciale (ex. pulberi, aliaje speciale) [4].

Producția de aluminiu primar se realizează prin prelucrarea directă a bauxitei. Bauxitul este importat în cea mai mare parte din afara Uniunii Europene. În Uniunea Europeană, extracția de bauxită are loc în doar trei țări: Grecia, Ungaria și Franța. Din țările UE cel mai multă bauxită este extrasă în Grecia, aceasta ocupând în 2013 locul 11 în lume. Există o tendință de scădere a extracției de bauxită în UE.

Din 100 de tone de bauxită se produce de la 40 de până la 50 de tone de alumină, din care se produc mai apoi de la 20 la 25 de tone aluminiu [3].

În ceea ce privește producția de aluminiu primar, cărțile de referință ale UE privind BAT pentru producerea metalelor neferoase [4] oferă informații despre întreprinderile metalurgice din UE. În 2007 funcționau 25 de fabrici de producere a aluminiului primar, dar în 2012 doar 18. În plus, altul 10 fabrici sunt situate în Islanda și Norvegia, care nu sunt membre UE, dar fac parte din Spațiul Economic European. Fabricile sunt deținute de următoarele companii:

- Rio Tinto Alcan (Regatul Unit, Franța și Islanda);
- Alcoa Europe (Spania, Italia și Islanda);
- Hydro Aluminiu (Norvegia și Germania);
- Zalco (Olanda);

- Trimet (Germania);
- Alro (România);
- Slovalco (Slovacia);
- Talum (Slovenia);
- Mytilineos (Grecia);
- Rusal (Suedia);
- Century (Islanda).

În figura 2.4. sunt prezentate volumele de producție de aluminiu primar în țările UE. Dintre țările UE cel mai mult aluminiu primar este produs în Germania, Franța, Spania și România.

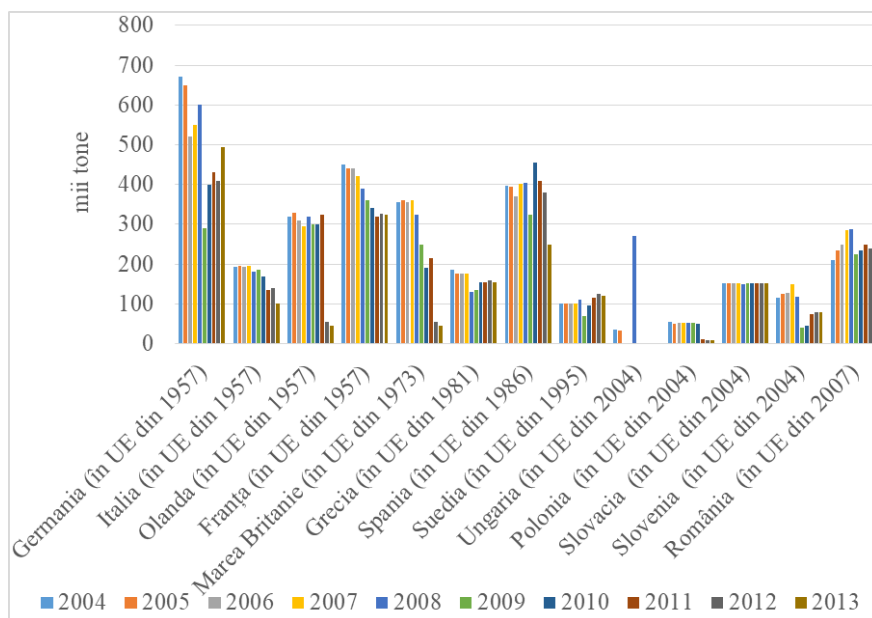


Figura 2.4. Volumul de producție al aluminiului primar în UE între anii 2004-2013 [5]

Situația este diferită cu aluminiul secundar, deoarece în acest domeniu lucrează aproximativ 130 de întreprinderi în țările UE. În sectorul de producție al aluminiului secundar sunt fabricate foarte mult produse laminate.

Producția de aluminiu secundar depinde de sursele de deșeuri metalice. Prin natura formării deșeurilor se disting deșeuri noi și vechi. Deșeurile noi se formează în urma forjării și turnării produselor, dar cele vechi sunt produse care se află la stărușitul ciclului lor de viață. Deșeurile noi sunt supuse reciclării la 100% și nu sunt incluse în statisticile privind producția de aluminiu prezentat în figura 2.5. Cel mai mult aluminiu secundar este produs în Germania,

Italia, Spania și Franța. Un sfert din aluminiul secundar mondial este produs în Uniunea Europeană.

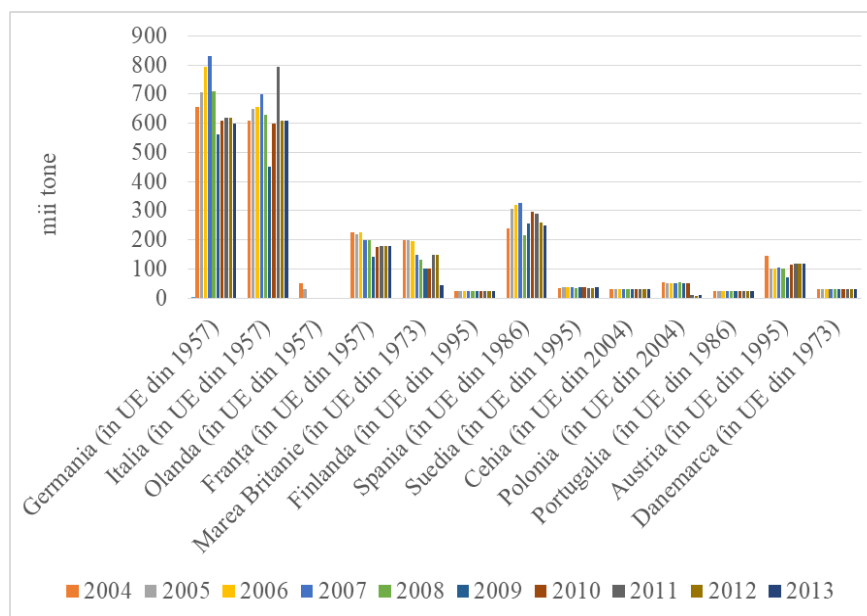


Figura 2.5. Volumul de producție al aluminiului secundar în UE între anii 2004-2013 [5]

Principalele deșeuri din producția de aluminiu primar sunt:

- praful din filtrele electrice;
- zgură;
- deșeurile generate în timpul reparației electrolizorilor.

Deșeurile rezultate din producția aluminiului secundară sunt diferite de deșeurile aluminiului primar. Aluminiu secundar este topit din diferite tipuri de deșeuri, cum ar fi din zgură. Materiile prime pentru aluminiu secundar pentru început sunt supuse unei etape de prelucrare în funcție de gradul de contaminare. Tratarea adecvată a reziduurilor este o condiție prealabilă pentru reducerea la minim formarea de emisii nocive și deșeuri la retopire, de exemplu zgură de sare. În timpul prelucrării materiilor prime (metode pirometalurgice sau mecanice, sau combinații ale acestora) se generează deșeuri, cum ar fi praful provenit din metode de prelucrare mecanică, reziduuri și praful de la prelucrarea pirometalurgică. O importanță mai mare o au deșeurile rezultate din topirea directă a aluminiului secundar.

În funcție de materiile prime și de calitatea necesară a produselor obținute din producția de aluminiu secundar, se utilizează diferite tipuri de cuptoare de topire. Materiile prime pot fi topite cu sau fără adăugarea de flux, deși în majoritatea cazurilor în care UE se practică topirea cu adăugarea de flux. În calitate de flux se folosește de obicei un amestec de cloruri de sodiu și potasiu. Fluxul protejează topitura de oxidarea suplimentară și ajută la

îndepărtarea unor impurități (de exemplu, Mg, Ca, Li). Când se utilizează fluxul se formează zgură de sare, care conține 4-10% aluminiu.

Anterior, zgura de sare era amplasată pe poligoane de depozitare. Problema ecologică a zgurii de sare este pe de o parte, hidrosolubilitatea clorurilor care se conțin în ele, care poate duce la salinizarea apelor subterane și a solului. Pe de altă parte, în contact cu apa pot duce la formarea de gaze toxice, explozive sau cu miros neplăcu. Prin urmare, acum este interzisă amplasarea zgurii de sare pe poligoane de depozitare, acestea fiind prelucrate.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives
- [2] Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) Official Journal L 334/17, 17.12.2010.
- [3] Technical Working Group for the Review of the Non Ferrous Metals Industries BREF. Record of the kick-off meeting Sevilla 24 – 26 September 2007 // The European Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Bureau (EIPPCB).
- [4] DIRECTIVA 1999/31/CE A CONSILIULUI din 26 aprilie 1999 privind depozitele de deșeuri
- [5] World Metal Statistics Yearbook 2014: published by World Bureau of Metal Statistics, 2014.
- [6] Bocek A.M. Prospects for use of polysaccharides of different origin and environmental problems in processing th8. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives
- [7] Krajnc D., Mele M., Glavic P. Improving the economic and environmental performances of the beet sugar industry in Slovenia: increasing fuel efficiency and using by-products for ethanol. J. Clean. Prod. 2007, p. 1240-1252.
- [8] Kumar S., Putnam V. Cradle to cradle: Reverse logistics strategies and opportunities across three industry sectors. International Journal of Production Economics. 2008, PP. 305-315.
- [9] Amezcuita T., Hammond R., Salazar M., Bras B. Characterizing the remanufacturability of engineering systems. In: Proceedings of the 1995 ASME Advances in Design Automation Conference. Boston, September 17–20 cited in Kumar, Putnam, 2008.
- [10] Ahmed H.M., Viswanathan N., Bjorkman B. Composite pellets – a potential raw material for iron-making. Steel Res. Int. 2014, p. 293-306.

CAPITOLUL 3

ANALIZA COMPOZIȚIEI ȘI PROPRIETĂȚILE DEȘEURILOR

3.1. Studii analitice și tehnologice privind deșeurile industriale provenite din metalurgia neferoasă

Pentru a selecta schema tehnologică optimă pentru prelucrarea deșeurilor ale întreprinderilor metalurgice este nevoie de o analiză completă a compoziției elementelor și fazelor.

Evaluarea resurselor tehnogenice

Aurul din materialele tehnogenice este sub formă de particule disperse fine, particule ultrafine și micronice, precum și nanoparticule. În tehnologia nanomaterialelor sunt folosite două concepte: nanoparticule și nanoreactori, primul dintre ele caracterizează parametrii dimensionali, iar al doilea determină funcția particulei. Din nanoobiecte ar trebui să fie evidențiate "cluster" – aglomerări, conținând până la sute de mii de atomi. Cluster-ele de metale ocupă poziția interstițială dintre atomi și metalul masiv. În figura 3.1. a, este reprezentată schematic o particulă ultrafină înconjurată de un mediu dispersat, în acest caz apă, care conține ioni de Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} etc. Termenul de "cluster" este din engleză care înseamnă - concentrare. Exemple de astfel de concentrări sunt prezentate în figura 3.1. b. Cluster-ele pot fi atomice, ionice și moleculare. În cluster-ele ionice și moleculare metalul este stabilizat de liganzii L.

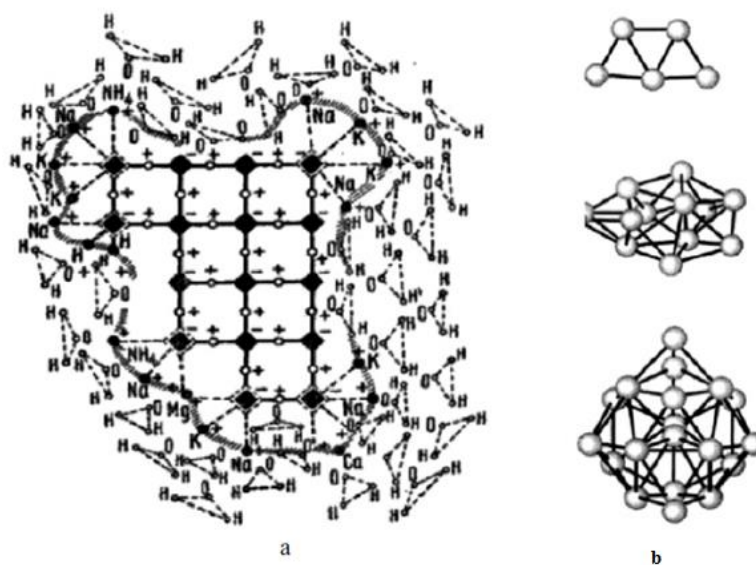


Figura 3.1. Schema și structura particulelor de aur

Compușii cluster de metale (Me) cu formula generală Me_mL_n sunt împărțiți în: mici ($m/n < 1$), medii ($m/n \sim 1$), mari ($m/n >$) și gigantici ($m > n$). Clusterelor mici conțin de obicei până la 12 atomi de metal, cele medii și mari - până la 150, dar cele gigantice - peste 150, în timp ce diametrul lor ajunge la 2-10 nm. Pentru a trasa o limită clară între starea de cluster și cea metalică este foarte dificil.

Trebuie accentuat faptul că clusterelor sunt entități bazate pe atomi, molecule sau ioni, în timp ce coloizii reprezintă starea condensată a substanței. Clusterelor metalice au un strat electronic, care îi protejează de influențele externe și prin urmare, determină stabilitatea în timpul prelucrării. În sens hidrometalurgic utilizarea proprietăților clusterului poate permite separarea metalelor cu un randament foarte ridicat (posibil 100%) la nivel molecular.

Mineralele, care sunt purtătoare de aur ultrafin, trebuie să aibă o structură mecanică densă, absolut impermeabilă pentru soluțiile de cianură.

Pentru aplicarea conceptului de “tehnologii de diminuare a emisiilor de deșeurii și eliminarea deșeurilor” studiul deșeurilor ar trebui să se desfășoare în toate etapele geologice și în procesul de minerit, independent de faptul că este nevoie de aceasta sau nu, determinarea cantității de deșeurii și sferelor în care s-ar putea utiliza. Se determină posibilitatea utilizării deșeurilor, îmbogățirea acestora ca produs independent sau ca o componentă a unui produs. În plus, cerințele date stipulează că studiul suplimentar al deșeurilor va avea loc doar în cazul în care cantitatea de deșeurii rezultate depășește considerabil necesitatea maximă așteptată de materie primă.

Gruparea minelor de extracție se face în baza următorilor factori:

1. **Geologici:** tipul genetic al minelor (sursa de materie primă); caracteristicile mineralogice ale componentelor principale și ale celor secundare; formațiuni litologice și compoziții petrografice de roci; gradul de impact fizic și chimic asupra proceselor (oxidarea).

2. **Tehnogenici:** condițiile de formarea a resurselor tehnogenice; compoziția granulometrică;

3. **Tehnologici:** caracteristicile fizico-mecanice ale rocilor (duritate, proprietăți magnetice, proprietăți electrice, etc); gradul de mărunțire a materiei prime minerale; gradul de îmbogățire a minereurilor tehnogenice cu componenți utile.

4. **Economici și ecologici:** conținutul de materii prime minerale (privind cantitățile de componente utile și dăunătoare conform standardelor); prețul produselor obținute.

Toate tipurile de deșeurii ar trebui să fie caracterizate din două aspecte - cu privire la conținutul componentelor utile și folosirea acestuia ca material de construcție. Un studiu mai detaliat asupra deșeurilor se efectuează numai dacă există cerere adecvată.

În industria minieră sunt multe întreprinderi care au început extragerea și prelucrarea cu peste 50 de ani în urmă. Atunci se prelucrau minereuri bogate și se aruncau deșeurile cu un conținut mai ridicat de componente utile decât locurile de extracție din zilele noastre.

Lipsa procesării complexe a materiilor prime din multe fabrici de exploatare minieră precum și nivelul tehnologic a capacității de extragere ale componentelor utile, conduc la continuarea acumulării în deșeurile a metalelor neferoase, nobile, etc. Principalul obiectiv în studiul deșeurilor este de a determina compoziția chimică, granulometrică, minerală, etc, precum și studii asupra îmbogățirea deșeurilor, proprietățile lor fizico-mecanice și determinarea zonelor de concentrație ale componentelor utile care afectează proprietățile tehnologice. Prin urmare, explorarea deșeurilor miniere solide poate fi împărțită în mai multe categorii:

1. Evaluarea predictivă, efectuată pe baza informațiilor disponibile la mină și la fabrică.
2. Prelucrare preliminară realizată într-un volum mai mic care permite determinarea compoziției calitative a deșeurilor și a proprietăților tehnologice ale acestora.
3. Executarea unor lucrări mai detaliate în zonele promițătoare, în care obiectivul principal este identificarea locurilor cu cantități mai mari de minereuri.
4. În cadrul procesului de supraveghere geologică se efectuează: testarea materiilor expediate pentru prelucrare și se evaluează indicatorii de pierdere, diluare și regradare.

Studiul tehnologic se încheie cu selecția și analiza probelor semi-industriale și tehnologice. În timpul selecției lor, se iau în considerare datele cartografice, schemele de prelucrare a deșeurilor pe viitor și tipurile de materii prime. Pe baza rezultatelor testelor tehnologice se face evaluarea economică în vederea eficienței folosirii deșeurilor date.

3.1.1. Pregătirea eșantioanelor de deșeurii industriale pentru analiza compoziției materialelor

Probele tehnologice ale deșeurilor din întreprinderile metalurgiei neferoasă sunt selectate în stadiul pregătirii deșeurilor pentru cercetări tehnologice. Pentru fiecare eșantion se întocmește un buletin de analiză, care indică data prelevării și informații suplimentare (depozitele de deșeurii, haldele, depozitele de minereuri, etc.), greutatea, caracterizarea deșeurilor, conținutul de componente utile. În caracterizarea deșeurilor o atenție specială se acordă compoziției mineralogice, caracteristicilor texturice și proprietăților mecanice. Spre exemplu, greutatea probelor este, de 50-100 kg atunci când dimensiunea materialului este de 50-70 mm.

Transferul probelor la laboratorul de cercetare tehnologică se efectuează în conformitate cu cerințele, adică prin furnizarea obligatorie a unui buletin de analiză a probelor, cu cel puțin o lună înainte de începerea cercetării.

Din probele de deșeuri primite de laborator și studierea buletinului de analiză a eșantionului se face examinarea macroscopică în vederea cercetării mineralogice și petrografice.

Activitate de prelucrare a probelor tehnologice include: amestecarea, cântărirea, în unele cazuri colectarea și sortarea minereului în fracțiuni. Pregătirea probelor constă în operații succesive de dezintegrare (zdrobire și măcinare, etc.) și clasificarea după dimensiune.

Pentru a dezvolta o astfel de schemă este necesar: în prima etapă să se verifice masa probei inițiale indicate în buletinul de analiză și dimensiunea celor mai mari bucăți de deșeuri; să se calculeze dacă masa inițială a eșantionului corespunde masei minime admise; să se descrie operațiile tehnologice care trebuie executate și să se stabilească (aproximativ) masa deșeurilor industriale pentru astfel de studii și mărimea lor; să se stabilească ce analize sunt necesare pentru a studia compoziția materialului și cantitatea acestuia.

Numărul total al etapelor de strivire depinde de masa și mărimea probele inițiale și finale. Dispozitivele de concasare cu fălci și cu role, mori, freze sunt folosite pentru zdrobirea și măcinarea deșeurilor. Pe parcursul concasării și măcinării are loc de obicei și calibrarea materiei.

Dacă este necesar, proba tehnologică este uscată, așezând-o pe o suprafață metalică plană cu un strat de grosime maximă de 70-100 mm, într-o zonă caldă, bine ventilată, amestecând periodic cu o lopată.

Pentru a asigura distribuția proporțională a bucăților de diferite dimensiuni în masa probei este necesară amestecarea foarte bine înainte de zdrobire. În funcție de mărimea bucăților și masa probei amestecarea se face cu: amestecatoare cu conuri și mecanice.

Amestecarea mecanică se realizează în dispozitive speciale (mixere) sau în dispozitive destinate unui alt scop, cum ar fi moara cu bile sau separatorul lui Jones. În separatorul lui Jones proba este trecută de câteva ori succesiv.

Din toată cantitatea de probă se prelevează cu ajutorul separatorului lui Jones o probă pentru desfășurarea analizei chimice prin metoda spectrală cu raze X asupra elementelor Ag, Mn, Pb, Zn, Cu, Fe, S, Sb, As, Al, K, Ca, Si, Cd, Sn.

Probele selectate sunt concepute pentru a studia compoziția materială a deșeurilor. Compoziția materială înseamnă compoziția elementelor (minerale, chimice) și compoziția granulometrică ale acestora.

3.1.2. Analiza chimică a deșeurilor

Analiza chimică a deșeurilor are mai multe funcții - identificarea conținutului substanțelor din deșeurile care ar putea conține substanțe periculoase pentru sănătatea omului și metodele de eliminare a lor, precum și de a căuta în deșeuri substanțe valoroase cu perspectivă de extracție pentru utilizare ulterioară în industrie. În procesul de analiză chimică cantitativă este determinată compoziția procentuală a elementelor, grupurilor și fazelor acestora în material.

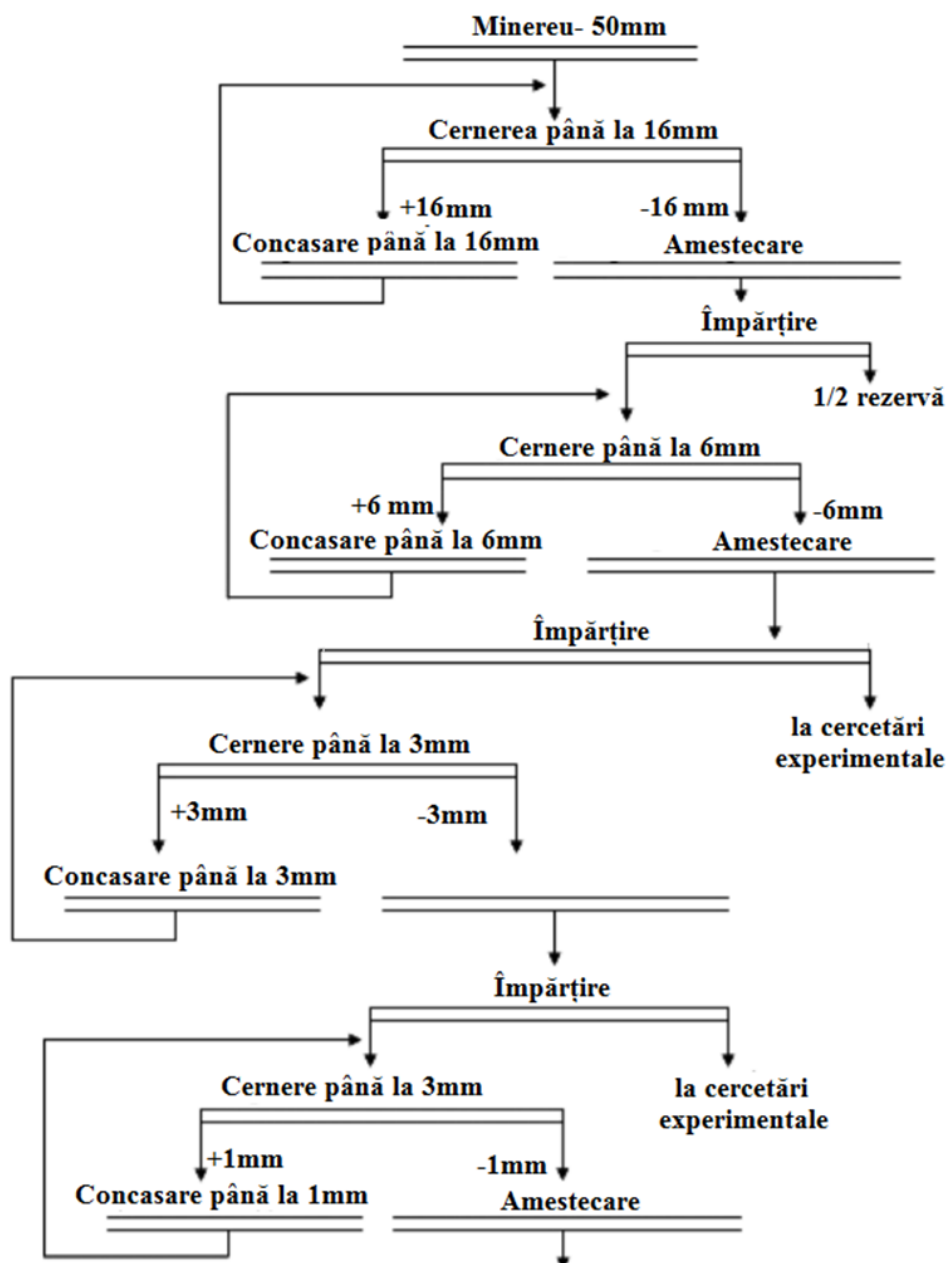


Figura 3.2. Schema de pregătire a deșeurilor tehnogene pentru analiză

În cazurile în care în urma analizei chimice cantitative a deșeurilor sunt găsite componente care nu sunt incluse în liste, atunci clasa de pericol se detectează prin alte metode (experimentală sau morfologică).

Pentru analiza rapidă a compoziției chimice a deșeurilor tehnogene se utilizează frecvent metode spectrale. Cele mai răspândite sunt: spectrometria de fluorescență cu raze X, metoda de emisie cu plasmă cuplată inductiv și metoda de adsorbție atomică. Ultimele două metode sunt aproape ca metodele de chimie umedă, deoarece necesită un proces lung de prepararea și dizolvarea a probelor.

Metoda de analiză fluorescentă de raze X este mai rapidă și poate fi implementată staționar sau portabil. Realizarea analizei chimice prin metoda fluorescență de raze X este efectuată pentru a determina diferite elemente.

Spectrometrele portabile de fluorescență de raze X nici într-un caz nu pot înlocui complet echipamentele de înaltă precizie. Spectrometrele portabile au domeniul lor de aplicație chiar dacă nu au precizie atât de mare, datorită vitezei mari de obținere a rezultatelor la fața locului fără investiții mari de timp, materiale și a resurselor umane.

Spectrometrul X-MET este portabil (cu o greutate de 1,5 kg cu durata de lucru de la baterie de 12 ore) folosit pentru analiza deșeurilor tehnogene și a metalelor. Acest aparat permite analiza deșeurilor tehnogene fără a furniza probe la laborator și fără a ridica materialul la suprafață.

Timpul de analiză este de 10-30 secunde pentru X-MET 7000 și 2-5 secunde pentru X-MET 7500. Analizorul are instalate programe de calibrare ceea ce permite începerea momentală a lucrului.



Figura 3.3. Spectrometru X-MET 7000 [3]

Analiza SIMS (secondary ion mass spectrometry) – (spectrometria de masă a ionilor secundari) cu o limită de detecție de 0,2 g Au pe 1 tonă de pirită, fiind foarte potrivită pentru determinarea cantitativă a aurului în sulfuri și în produsele metalurgice. Metoda este standard pentru analiza minereurilor sărace de aur, în special în Africa de Sud.

Spectrometria de masă se realizează prin următoarele operații consecutive: (1) introducerea probei; (2) ionizarea probei; (3) analiza fragmentelor moleculare ionice rezultate din punctul de vedere al rapoartelor m/z ; (4) numărarea ionilor produși / detecția propriu-zisă; (5) înregistrarea rezultatelor și interpretarea acestora. Schema de principiu a unui spectrometru de masă este redată în figura 3.4.

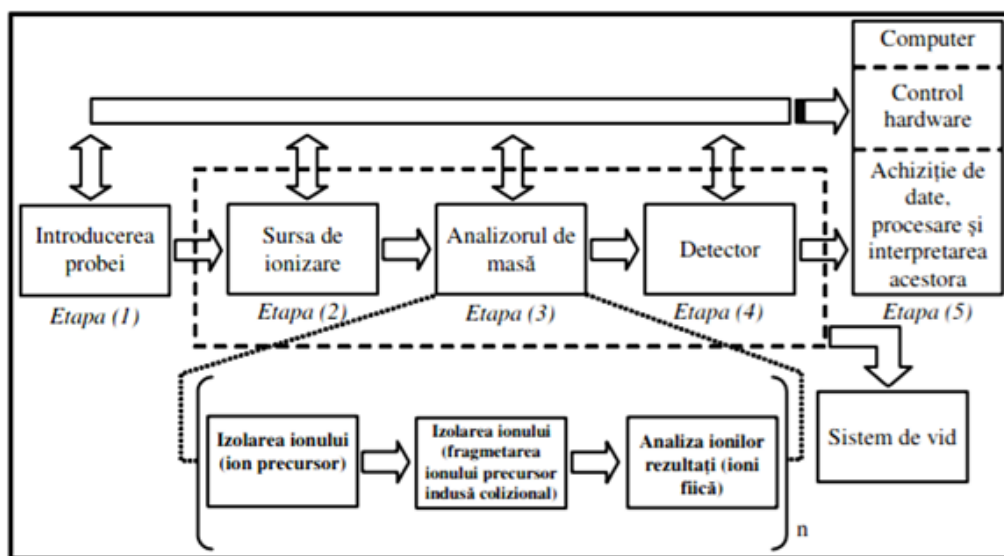


Figura 3.4. Schema de principiu a unui spectrometru de masă [1]

Metoda TOF-LIMS (time-of-flight laser ionization mass spectrometry) având o rezoluție de 0,01 g Au/t, este un instrument ideal pentru identificarea formărilor de suprafață la scară nanometrică, afectând negativ viteza și caracterul complet al dizolvării aurului. Analizele comparative ale TOF-LIMS în mai multe fabrici (Big Bell, Dam Sunrise, Stavell (Australia), Wyhee, Macraise (Noua Zeelandă), David Bell, Williams (Canada), Cortez (SUA), Sadiola (Mali), Tarkwa (Ghana) au permis să se identifice o serie de substanțe de suprafață care pasivizează dizolvarea aurului.

Utilizând spectroscopia Mössbauer, este posibil să se determine aurul invizibil din minerale, care poate fi legat chimic. În același timp, aplicabilitatea spectroscopiei Mössbauer este limitată la conținutul de aur de 20 ... 50 g/t.

3.1.3. Studiul caracteristicilor granulometrice ale deșeurilor

Unul dintre cei mai importanți parametri structurali ai minereurilor este compoziția granulometrică a lor.

Compoziția granulometrică al solului este estimată prin măsurarea particulelor de minereuri, probele fiind extrase din intervale egale din tot spațiul verificat. Analiza granulometrică se bazează pe clasificarea particulelor mineralelor studiate în clase de mărime și distribuției acestora conform următoarelor etape:

În prima etapă se determină finețea particulelor utilizând astfel cu ajutorul sitelor până la o dimensiune de 0,044 mm, operațiile de separare gravitațională până la mărimea de 0,020 microni și operațiile de separare prin flotație până la dimensiunea de 0,010 microni.

În urma analizelor se determină conținutul de componente valoroase și dăunătoare stabilindu-se nivelul pierderilor inevitabile în urma operațiilor de separare gravitațională până la mărimea de 0,020 microni, nivelul pierderilor inevitabile în urma operațiile de separare prin flotație până la dimensiunea de 0,010 microni, natura (modalitatea) distribuției componente valoroase în funcție de dimensiune, gradul de concentrare a componente valoroase în clasele de mărime.

Analiza granulometrică se bazează pe divizarea particulelor ale mineralelor studiate pe clase de dimensiuni și distribuirea componentelor valoroși. Pe baza proprietăților optice ale minereurilor s-a realizat un program special de calculator care permite analiza imaginii optico-geometrice a particulelor de minereuri cu o fiabilitate mare și într-un timp foarte scurt.

Sistemele moderne de analiză a imaginii fac posibilă izolarea automată a imaginii unui mineral specific (sau unui grup de minerale) în funcție de proprietățile sale optice sau de parametrii morfologici caracteristici acestora, caracterizând parametrii geometrici (lungimea, lățimea, suprafața), caracteristicile morfologice (alungire, rotunjire), cuantificarea conținutului de minerale, etc. Sistemele moderne de analiză a imaginii permit determinarea parametrilor specifici ale obiectelor selectate convertind semnalele matematice în semnale luminoase.

3.1.4. Metode de determinare a compoziției deșeurilor

Pentru studierea compoziției deșeurilor tehnogene se desfășoară următoarele acțiuni: analiza chimică, analiza metalelor nobile (în caz că sunt) prin executarea **spectroscopiei** de raze X fixându-se gradul de oxidare a metalelor precum și compoziția concentratelor, nivelul pierderilor tehnologice inevitabile, proiectul schemei tehnologice, principalele operații tehnologice.

Identificarea modului de concentrare a componentelor utile în materiile prime minerale este necesară pentru a evalua posibilitățile și modalitățile de extracție a acestora, calitatea produselor obținute, posibilitatea utilizării în întregime a materiilor prime. Acest lucru este deosebit de important pentru deșeurile în care elemente valoroase sunt distribuite neuniform. Modul de concentrare a elementelor în minereuri pot fi destul de divers.

În general, există două tipuri de elemente găsite în minereuri - concentrate și dispersate [4]. Este foarte important să se identifice impuritățile nocive în rocile minerale.

După estimarea compoziției elementelor din probele de deșeuri se poate trece la analiza fazei acestora, care se desfășoară în patru etape [2]:

- 1) Etapa I - determinarea formei în care se află elementele din probele analizate;
- 2) Etapa II - diagnosticarea mineralelor, atât formate din elemente utile, cât și dăunătoare;
- 3) Etapa III - analiza completă a probei care este necesară pentru alegerea metodologiei analizei cantitative și asigurarea corectitudinii rezultatelor;
- 4) Etapa IV - analiza cantitativă a probei, al cărei scop este de a determina cantitatea fiecărui component al minereurilor (ex. aurul nativ, magnetita), care mai întâi trebuie izolate din amestecul în care se găsesc și trebuie supuse unor operații de purificare până când parametri fizico-chimici rămân constanți.

3.1.5. Analiza mineralogică și studiul proprietăților deșeurilor

Sarcina de studiere a caracteristicilor mineralogice și tehnologice ale deșeurilor din întreprinderile de metalurgie neferoasă este de a rezolva mai multe aspecte:

1. Determinarea cantitativă parțială sau totală a compoziției minerale a deșeurilor.
2. Studiul distribuției elementelor din minereuri.
3. Stabilirea caracteristicilor cantitative și masice a particulelor minerale (de obicei valoroase) intercalate în minereuri, adică compoziția granulometrică a mineralelor.
4. Determinarea relației dintre granulele libere și concrețiunile minerale de natură diferită, la diferite grade de măcinat. Pentru a rezolva cu succes această problemă, este necesar să se stabilească compoziția granulometrică a particulelor materialului zdrobit.
5. Determinarea dimensiunii suprafeței granulelor minerale.
6. Determinarea proprietăților fizice, fizico-mecanice, fizico-chimice ale componentelor minerale din deșeurilor tehnogene.

În prezent, există un domeniu științific întreg care studiază compoziția materialelor, caracteristicile structurale și proprietățile materiilor prime minerale care poartă numele de

mineralogie tehnică. Totalitatea de tehnici și metode utilizate în mineralogia tehnică face posibilă evaluarea calității materiilor prime minerale, asigură procesarea complexă a acestora și ajută la optimizarea procesului tehnologic prin modificarea proprietăților materiilor prime sau a deșeurilor tehnogene.

Studiile tehnologice și mineralogice se efectuează asupra minereurilor și probelor reprezentative prelevate din eșantioane tehnologice de deșeuri, steril, fracțiuni monominerale și minerale pure.

În studiul caracteristicilor structurale și texturale ale deșeurilor se aplică metodele tradiționale de cercetare utilizând studii microscopice optice și observații vizuale (în minereuri).

După mărime, particulele minerale sunt împărțiți în: mari (20-2 mm), medii (2-0,2 mm), mici (0,2-0,02 mm), subțiri (0,02-0,002 mm), submicroscopice (0,002-0,0002 mm), dispersate (mai puțin de 0,0002 mm).

În funcție de raportul dintre lungimea, lățimea și grosimea particulelor de minerali, se disting următoarele grupuri morfologice: izometrice (rotunde, cubice, octaedrice), alungite (prismatice, fibroase), aplatizate (lamelare, foliate).

Una dintre cele mai importante tipuri de cercetări mineralogice și tehnologice este distribuția componentelor utile în minerale, necesară pentru a determina gradul și natura dispersiei lor și posibilitatea de extracție atât a componentelor principale, cât și a componentelor secundare. Acest lucru face posibilă evaluarea complexității minereului.

Metodele care oferă analize cantitative complete sunt următoarele:

Analiza cantitativă a elementelor prin fluorescență de raze X (metoda se bazează pe individualitatea spectrului de difracție al fiecărei faze cristaline și a dependenței intensității acestuia, asigurând detectarea, diagnosticarea și evaluarea cantitativă a conținutului tuturor fazelor cristalizate ale căror dimensiuni sunt mai mari de 0,02 μm, sensibilitatea metodei fiind relativ mică).

Spectroscopia în infraroșu - IR (tehnica permite determinarea conținutului cantitativ al unei substanțe minerale pe spectrofotometre IR, bazate pe individualitatea spectrului de absorbție și reflexie de radiații infraroșii a moleculelor).

3.1.6. Componenta morfologică a deșeurilor din industria metalurgică

Analiza morfologică a deșeurilor este una dintre tipurile de analiză a componentelor utilizate pentru estimarea mai exactă a volumului de deșeuri reciclabile. Analiza morfologică poate fi aplicată industriei metalurgice la: deșeurile minerale solide, recipientele nereturnabile

(ambalaje din lemn), materialele contaminate cu ulei în procesul de ștergere, absorbantți contaminați cu substanțe periculoase, deșeuri metalurgice (zguri, praf); nisip și sol contaminate cu uleiuri, deșeuri de materiale abrazive sub formă de praf, cenușă de cărbune, resturi feroase.

3.1.7. Testarea biologică a deșeurilor

Testarea biologică a deșeurilor reprezintă procesul de determinare a pericolului mediului testat în prezența unor componente biologice. Biotesturile (*Daphnia*, *Chlorella*) sunt plasate în mediul de testare și se studiază efectele acestui mediu asupra unui tester biologic.

Biotestarea deșeurilor este necesar de efectuat pentru a determina clasa de pericol cu posibilitatea clasării acestora în clasa 5, calificată drept "deșeuri nepericuloase".

Pentru efectuarea procesului de flotare a minereurilor din deșeurile tehnogene trebuie efectuate o serie de teste de oxidare bacteriană. Pentru început are loc adaptarea unor culturi bacteriene de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* și *Leptospirillum ferrooxidans*, care oxidează fierul și sulfurul. Rezultă o cultură bacteriană adaptată și activă transportată apoi pe următorul lot de concentrat. Proba oxidată după filtrare și spălare este supusă analizei chimice, determinarea activității de adsorbție și procedului cu cianură în prezența rășinii Purolite A100/2421.

Condiții și rezultatele testelor prin metoda oxidării preliminare în urma activității bacteriilor sunt date sub formă de tabel. Rezultatele unui test trebuie confirmate printr-o serie de experimente.

BIBLIOGRAFIE

- [1] K.L. Busch, Mass Spectrometry, (2002).
- [2] Evaluarea tehnologică a materiilor prime minerale, 1990. pagina 264.
- [3] Chertow M.R. «Uncovering» industrial symbiosis. Journal of Industrial Ecology. 2007.
- [4] Bociarov B9. Tehnologie de prelucrare a mineralelor (2007)

CAPITOLUL 4

PROGRAME DE GESTIONARE A DEȘEURILOR ÎN ÎNTREPRINDERI

4.1. Informații generale

Conform datelor disponibile se estimează că în Statele Unite, din toate materiile prime utilizate aproximativ 6% sunt utilizate pentru producție, doar 1% reprezintă produse durabile și toate materiile prime rămase în cele din urmă devin deșeu [1]. Gestionarea acestor deșeuri reprezintă un proces costisitor în ceea ce privește timpul și resursele, dar în cazul unei organizări necorespunzătoare mai apare și problema de epuizare mineralelor utile cât și poluarea mediului înconjurător.

Spre finele secolului al XX-lea în lume a apărut o nouă direcție a activității umane, care în practica mondială a fost numită "Waste Management" sau "managementul deșeurilor". În ciuda faptului că apariția și dezvoltarea acestui tip de activitate a fost mai puțin vizibile decât, de exemplu, informatica, acest eveniment poate fi numit revoluționar, indicând un salt către un nou nivel al conștiinței.

Termenul "managementul deșeurilor" în practica mondială actuală înseamnă organizarea gestionării deșeurilor pentru a reduce impactul acestora asupra sănătății umane și a mediului, iar "gestionarea deșeurilor" este definită ca "activitatea în urma căreia se generează deșeuri, transportul, tratarea, reciclarea și depozitarea acestora".

Gestionarea deșeurilor este și mai dificilă pentru organizațiile care se ocupă cu un număr mare de materiale de diferite tipuri, cu cantități mari de deșeuri sau cu un număr mare de angajați, clienți și vizitatori. Principalele caracteristici ale deșeurilor municipale pot fi identice în diferite regiuni, în același timp, în sectorul industrial și comercial sunt generate diferite tipuri de deșeuri care variază foarte mult de la o organizație la alta. Datorită acestei diversități, nu există o soluție care să se potrivească tuturor organizațiilor. Cu toate acestea, o abordare complexă a planificării gestionării deșeurilor solide ca resurse ar permite organizațiilor să-și creeze o strategie de rezistență pe piață în cazul schimbărilor economice, sociale, materiale (de producție și ambalare) și a condițiilor de mediu.

W. Deming, un om de știință și consultant american renumit în domeniul teoriei managementului calității spunea: "Sistemul nu poate funcționa eficient fără un scop clar definit". Scopul programului de gestionare a deșeurilor de producție este de a obține beneficii financiare în urma procesării deșeurilor.

Termenii utilizați (concepțe de bază)

În condițiile unei concurențe ridicate și situației economice actuale, compania trebuie să mențină la nivelul adecvat nu numai calitatea produselor și îndeplinirea cerințelor obligatorii, ci și procese secundare, inclusiv gestionarea deșeurilor.

Pentru dezvoltarea programului de gestionare a deșeurilor într-o întreprindere este necesar de cunoscut terminologia ramurii date.

amplasarea deșeurilor – stocarea și depozitarea în sol a deșeurilor;

stocarea deșeurilor - depozitarea deșeurilor în instalații speciale pentru o perioadă mai mare de unsprezece luni în scop de reciclare, neutralizare, sau depozitarea în sol;

depozitarea în sol - izolarea deșeurilor care nu sunt supuse unei reciclări ulterioare în spații speciale de depozitare pentru a preveni eliberarea de substanțe nocive în mediul înconjurător;

utilizarea deșeurilor - utilizarea deșeurilor pentru: producția de bunuri (produse), executarea lucrărilor, prestarea serviciilor, inclusiv reutilizarea deșeurilor în scopul inițial (reciclarea), reintroducerea lor în ciclul de producție după o pregătire corespunzătoare, precum și extragerea componentelor utile pentru reutilizarea (recuperarea);

neutralizarea deșeurilor - reducerea masei deșeurilor, modificarea compoziției lor, adică a proprietăților fizice și chimice (inclusiv incinerarea și/sau dezinfecția în instalații specializate) pentru a reduce impactul negativ al deșeurilor asupra sănătății umane și asupra mediului înconjurător;

instalații de amplasare a deșeurilor - instalații special amenajate destinate pentru amplasarea deșeurilor (depozite de nămol, hambare pentru nămol, etc.) cumprinzând și instalații de stocare și de depozitare în sol a deșeurilor;

transportul transfrontalier al deșeurilor - deplasarea deșeurilor din teritoriul aflat sub jurisdicția unui stat pe teritoriul (prin teritoriu) aflat sub jurisdicția unui alt stat, sau într-o zonă care nu se află sub jurisdicția nici unui stat;

recuperare – orice operațiune prin care se regenerează/se obține din nou un material sau o substanță care altfel s-ar pierde;

limita de amplasare a deșeurilor - cantitatea maximă admisibilă a unui anumit tip de deșeu care pot fi eliminată într-un anumit mod pentru o perioadă determinată de timp în instalațiile de amplasare a deșeurilor, ținând seama de situația ecologică din teritoriul dat;

rata de generare a deșeurilor - cantitatea stabilită de deșeuri de un anumit tip în urma producției unei unități din produsul dat;

reutilizare – orice operațiune prin care produsele sau componentele care nu au devenit deșeuri sînt utilizate din nou în același scop pentru care au fost concepute;

pașaportul de însoțire a deșeurilor - pe fiecare ambalaj se aplică informația corespunzătoare și se întocmește un document cu indicarea caracteristicilor deșeurilor incluse în el, în conformitate cu tipul și clasa de pericol ;

tipul de deșeuri - un set de deșeuri care prezintă caracteristici comune în conformitate cu sistemul de clasificare a deșeurilor;

resturi și deșeuri de metale feroase și/sau neferoase - materiale uzate sau care și-au pierdut proprietățile lor de utilizare, deșeuri rezultate din producția de metale feroase și/sau neferoase și aliajele lor;

colectarea deșeurilor - primirea deșeurilor de la persoane fizice și persoane juridice pentru a fi prelucrate, utilizate, neutralizate sau transportate;

transportarea deșeurilor - transportarea deșeurilor cu ajutorul unităților de transport în afara limitelor terenului deținute de o persoană juridică;

pregătirea pentru reutilizare – operațiunile de verificare, curățare sau valorificare prin reparare, prin care produsele sau componentele produselor care au devenit deșeuri sînt pregătite pentru a fi reutilizate fără nicio altă operațiune de pretratare;

instalații de stocare a deșeurilor - locuri special amenajate care sunt echipate în conformitate cu cerințele legislației din domeniul de protecție a mediului și a sănătății populației fiind destinate depozitării pe termen lung în scopul utilizării și neutralizării lor ulterioare;

instalații de neutralizare a deșeurilor – locuri special amenajate care sunt echipate în conformitate cu cerințele legislației din domeniul de protecție a mediului și a sănătății populației fiind destinate depozitării pe termen lung în scopul neutralizării lor ulterioare;

grupe de deșeuri - deșeuri clasificate după unul sau mai multe proprietăți (origine, condiții de formare, compoziție chimică, stare de agregare și formă fizică);

deșeuri rezultate din utilizarea bunurilor - produse finite care și-au pierdut totalmente sau parțial proprietățile de utilizare;

autorizație de mediu pentru gestionarea deșeurilor – act permisiv emis de autoritatea administrativă din subordinea organului central de mediu al administrației publice;

colectare separată – colectarea în cadrul căreia un flux de deșeuri este păstrat separat, în funcție de tipul și natura deșeurilor, cu scopul de a facilita tratarea specifică a acestora;

evaluarea ciclului de viață – evaluarea, în legătură cu un produs, a efectelor asupra mediului determinate de producția, distribuția, comercializarea și utilizarea produsului,

inclusiv valorificarea și eliminarea acestuia, precum și utilizarea energiei și materiilor prime și a deșeurilor produse din oricare dintre activitățile menționate;

producător de deșeuri – orice persoană ale cărei activități generează deșeuri (producător inițial de deșeuri) sau orice persoană care efectuează operațiuni de pretratare, amestecare sau de alt tip, care duc la modificarea naturii sau a compoziției acestor deșeuri;

valorificare – orice operațiune care are drept rezultat principal faptul că deșeurile servesc unui scop util prin înlocuirea altor materiale care ar fi fost utilizate într-un anumit scop sau faptul că deșeurile sînt pregătite pentru a putea servi scopului respectiv în întreprinderi sau în economie în general.

4.2. Concepte de gestionare a deșeurilor

În domeniul gestionării deșeurilor există diferite concepte care sunt asemănătoare între ele. Principalele concepte sunt prezentate mai jos.

4.2.1. Conceptul Zero Waste

Conceptul de Zero Waste (ZW), ceea ce înseamnă " zero deșeuri", a atras atenția publică de la sfârșitul anilor 1990. Conceptul dat are scopul de îndreptare spre tehnologiile în care deșeurile nu sunt stocate la depozite și poligoane de deșeuri și nu sunt arse. Cu toate acestea, filozofia Zero Waste sugerează alte abordări, al căror scop ar putea fi prelucrarea maxim posibilă ale deșeuri generate, minimizarea cantităților acestora, proiectarea produselor noi luând în considerare prelucrarea ulterioară, recuperarea, întoarcerea în mediul natural sau utilizarea ca material pentru crearea altor produse [2]. Zero Waste Alliance oferă o formulare și mai largă a obiectivelor sale:

- *ZW of Resources*, "resurse fără deșeuri" (energie, materiale, resurse umane);
- *Zero emissions*, "zero emisii " (în aer, în apă, solide etc.);
- *ZW in activities*, "activitate fără deșeuri" (activități administrative, de fabricație);
- *ZW in product life*, "ciclul de viață al produselor fără deșeuri" (transport, utilizare);
- *Zero use of toxics*, " zero substanțe toxice" (în procese și produse).

Conceptul de Zero Waste se aplică tuturor fazelor ciclului de viață, astfel încât există trei etape [15]:

1) prevenirea producerii deșeurilor prin procese de dobândire, de proiectare și de producție fără deșeuri ("ZW extraction, design and production processes ");

2) prevenirea producerii deșeurilor prin consum durabil și comportamentul responsabil al consumatorilor ("sustainable consumption");

3) reducerea cantităților de deșeuri utilizând strategii de gestionare a deșeurilor ("zero waste management and treatment").

Dobândirea, proiectarea și producția fără deșeuri. Prima fază combină diferite metode de dobândire și principii de mediu (Industrial Ecology, Cradle-to-Cradle, Green Engineering), utilizate pentru simbioza industrială și procese de reciclare.

Această fază are ca scop utilizarea de către populație a materialelor deja existente în locul extragerii resurselor naturale neregenerabile. Pentru a minimiza daunele aduse mediului natural și pentru a asigura o utilizare optimă a resurselor trebuie introduse conceptele ecologice (Industrial Ecology, Cradle-to-Cradle, Green Engineering).

Conceptul de ZW este utilizat în industria minieră prin tehnici inovative folosind tehnologii avansate (de exemplu, tehnologia polimerică fără deșeuri) [3, 4] sau prin utilizarea deșeurilor de producție pentru alte scopuri utile [5, 6]. Cu toate acestea, trebuie acordată o atenție specială problemei înlocuirii resurselor tradiționale cu resursele alternative (în acest sens se dezvoltă, de exemplu, tehnologia "urban mining").

Zero waste design (proiectarea fără deșeuri) este unul din aspectele fundamentale ale realizării obiectivelor conceptului ZW, deoarece are ca scop prevenirea formării deșeurilor în prima fază a producției prin aplicarea principiilor ecologice (Green Engineering and Production). În mod obișnuit, în faza de proiectare a produsului foarte rar se pune accent pe prevenirea generării deșeurilor. Cu toate acestea, pentru tehnologiile inovatoare, acest aspect ar trebui să fie unul dintre cele mai importante. Un exemplu al acestei abordări este conceptul Cradle-to-Cradle Design. Dacă produsele sunt proiectate și fabricate pe baza principiului "Cradle-to-Cradle", atunci este mult mai ușor de extras resursele utile din deșeurile rezultate și de implementat efectiv programele de reciclare a acestor resurse. În cadrul acestui concept, producătorii sunt deseori sfătuiți să nu producă produse care sunt dificil de dezamblat, procesat și recuperat resursele din produsele de reciclare [7].

Consumul durabil. Rezultatul practicii moderne a consumului excesiv este formarea unor cantități uriașe de deșeuri care poate fi evitat prin aplicarea principiului consumului durabil ("sustainable consumption"). Acest principiu nu îndeamnă către un consum mai mic ci doar către un consum mai eficient pentru a reduce la minimum generarea de deșeuri și daune aduse mediului. Conceptul "zero consumption- consumul zero" se referă la materiale care sunt potrivite pentru reutilizarea completă în același sistem după sfârșitul perioadei de utilizare. Deci, conceptul de "consum" ca atare este înlocuit cu noțiunea de "utilizare".

Gestionarea care nu admite deșeuri. Sistemele tradiționale de gestionare a deșeurilor tratează deșeurile ca produse generate la finele etapei de consum. În cadrul gestionării fără

deșeuri ("zero waste management and treatment"), în loc de definiția tradițională a "deșeurilor", se intenționează utilizarea conceptului de "resurse secundare" care nu se formează în faza finală, dar în faza intermediară de consum. În această fază, procesele de sortare, colectare, prelucrare, recuperarea și tratarea deșeurilor ar trebui să fie respectate cu strictețe recomandările ZW privind reutilizarea optimă a resurselor cu afectarea minimă a mediului.

Implementarea conceptului Zero Waste este imposibilă fără efortul semnificativ și acțiunile întreprinse de fabricile industriale și autorități. Industria controlează procesul de proiectare a produsului și de ambalarea, procesul de producție, precum și alegerea materialelor [12]. Guvernul poate acorda subvenții pentru îmbunătățirea proceselor de producție, proiectare și vânzare a produselor, și în plus, să dezvolte și să pună în aplicare strategii integrate pentru prevenirea generării deșeurilor, în loc să le gestioneze. Dat fiind faptul că prevenirea deșeurilor depinde în mare măsură de producție, o parte esențială a strategiei Zero Waste o are producătorul ("extended producer responsibility").

4.2.2. Conceptul Cleaner Production

În 1989, în cadrul programului UNEP (United Nations Environment Programme), a fost propusă inițiativa Cleaner Production ("Producție curată"). Conceptul de producție curată (CP) este dezvoltat ca un program al UNEP și al UNIDO (United Nations Industrial Development Organization) pentru țările în curs de dezvoltare.

Conceptul de CP nu este un termen strict tehnic (nu "clean technology", care se traduce literalmente drept "tehnologie curată"). Diferența cea mai importantă dintre controlul poluării și CP este timpul. Controlul poluării conform principiului de "aruncare" a produsului finit, include măsuri în urma procesului dat (pe principiul "reacție și eliminare"). Filozofia Cleaner Production, dimpotrivă, presupune măsuri preventive (pe principiul „anticipare și prevenire“). În cadrul acestui concept, se dezvoltă abordări pentru producerea de bunuri și servicii cu aducerea daunelor minime a mediului în condițiile restricțiilor tehnologice și economice existente.

Pornind de la ideea simplă de a "produce mai puține deșeuri", treptat Cleaner Production s-a dezvoltat într-un concept eficient de creștere a eficienței resurselor produsului în ansamblu. Conceptul de CP include prevenirea poluării, minimizarea deșeurilor, eficiența ecologică sau "green productivity". Abordarea în întregime a conceptului UNIDO față de conceptul Cleaner Production este o strategie integrată de prevenire care se aplică întregului ciclu de viață al produsului pentru a:

- crește productivitatea, asigurând utilizarea mai eficientă a materiilor prime, a energiei și a apei;

- asigura cele mai bune performanțe ecologice ale întreprinderii, reducând inițial cantitatea de deșeuri produse și emisiile;

- reduce impactul produselor asupra mediului înconjurător pe parcursul ciclului de viață prin dezvoltarea produselor ecologice, dar în același timp competitive.

Dintre obiectivele CP pentru procesele de producție enumerăm:

- reducerea consumului de materii prime și energie pe unitate de producție;

- dacă este posibil, încetarea utilizării materialelor toxice și periculoase;

- reducerea cantității și toxicității emisiilor și a deșeurilor produse.

Obiectivele CP pentru produse sunt de a reduce impactul asupra mediului, sănătății și siguranței omului:

- pe parcursul întregului ciclu de viață;

- de la procesul de extracția a materiilor prime, inclusiv din producția și consumul produsului până la etapa de eliminare.

Obiectivele CP pentru servicii:

- rezolvarea problemelor de mediu în procesul de dezvoltare și furnizare a serviciilor.

La începutul anilor 1990 UNIDO și UNEP au lansat în comun un program în cadrul căruia s-au înființat Centre Naționale de Cleaner Production (NCPC), datorită cărora programul acoperă în prezent 47 de țări în curs de dezvoltare precum și țări cu economie tranzițională. Astfel de centre oferă o varietate de servicii, printre care:

- informare cu privire la beneficiile CP;

- demonstrarea beneficiilor de mediu, financiare și sociale ale CP prin examinarea la întreprinderi și în cadrul proiectelor demonstrative;

- asistență în obținerea finanțării pentru implementarea CP;

- sfaturi privind politica CP pentru organele de conducere atât la nivel național, cât și la nivel local.

4.2.3. Conceptul Green Engineering

Conceptul Green Engineering ("eco-engineering") are ca obiectiv principal atingerea stabilității prin utilizarea realizărilor științei și tehnologiei. Conform acestui concept, se presupune să se reducă poluarea și să se reducă riscurile asupra oamenilor și mediului înconjurător deja în stadiul de dezvoltare a produselor, materialelor, proceselor și sistemelor noi. Conceptul de Green Engineering se bazează pe principii care vizează dezvoltarea

materialelor și a proceselor astfel încât acestea să poată fi utilizate ca materii prime pentru procesele industriale. Acest lucru se realizează prin revizuirea și îmbunătățirea produsului în scopul creșterii prelucrabilității acestora [13].

Cele 11 principii ale Green Engineering:

- *Principiul 1:* Persoanele care proiectează produse depun toate eforturile pentru a se asigura că toate materialele și energia folosită la intrarea și ieșirea din producție sunt cât mai puțin periculoase posibil.

- *Principiul 2:* Prevenirea deșeurilor este mai bună decât curățarea și gestionarea deșeurilor odată cu apariția acestora.

- *Principiul 3:* Operațiunile de separare și purificare ar trebui gândite astfel încât să se reducă costurile energetice și de materiale.

- *Principiul 4:* Produsele, procesele și sistemele ar trebui proiectate astfel încât să maximizeze eficiența cu privire la masă, energie, spațiu și timp..

- *Principiul 5:* Produsele, procesele și sistemele ar trebui planificate în legătură cu utilizarea energiei și a materialelor, luând în considerare mai degrabă situația "la ieșire" (din procesul de producție) decât "la intrare".

- *Principiul 6:* Presupusa entropie ar trebui considerată ca fiind o investiție atunci când se decide asupra reciclării.

- *Principiul 7:* Scopul este de a produce un produs durabil, nu veșnic.

- *Principiul 8:* Numărul componentelor din materiale ar trebui minimizat pentru a permite dezasamblarea și menținerea valorii materialului.

- *Principiul 9:* Dezvoltarea produselor, proceselor și sistemelor ar trebui să includă integrarea și interconectarea cu fluxurile energetice și materiale disponibile.

- *Principiul 10:* Produsele, procesele și sistemele ar trebui dezvoltate ținând cont de comercializarea după utilizare.

- *Principiul 11:* Alegerea materialelor și a surselor de energie utilizate ar trebui să fie în favoarea resurselor regenerabile.

4.2.4. Conceptul Cradle-to-Cradle

Conceptul tradițional de consum se reflectă în utilizarea termenului Cradle-to-Grave (C2G) - care descrie un flux liniar, unidirecțional de materiale în procesul transformării lor consecutive de materii prime în deșeuri care necesită depozitare. Noul concept de Cradle-to-Cradle (C2C) - se axează pe dezvoltarea sistemelor industriale în care fluxurile materiale sunt implicate în procese închise, ciclice. Aceasta înseamnă că generarea deșeuri este minimizată,

deoarece produșii secundari de producție sunt reciclați și reutilizați (figura 4.1.). Conceptul de C2C propune nu doar gășirea soluțiilor la problemele existente, ci și luarea în considerare a surselor acestor probleme [9].

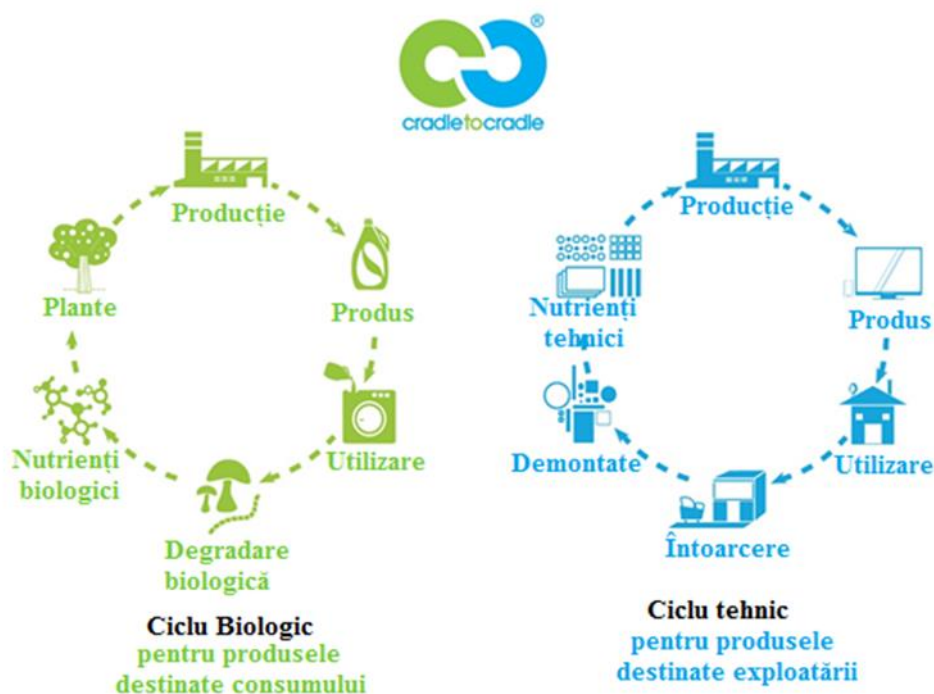


Figura 4.1 Conceptul Cradle-to-Cradle

Conceptul de folosire a deșeurilor în calitatea de materie primă pentru diverse procese combină o varietate de abordări cu privire la gestionarea deșeurilor, în special conceptul de Recycling (reciclare) și Industrial Symbiosis ("simbioza industrială"). În ecosistemele naturale, nutrienții circulă în cadrul lanțului alimentar; deșeurile produse de un organism sunt reciclate sau utilizate de alte organisme. Prin analogie, inovațiile moderne prin planificare și proiectare pot fi îndreptate către crearea unui "metabolism tehnic" - un schimb ciclic de produse, bunuri și servicii din procesul de producție, care vor face posibilă utilizarea efectivă a deșeurilor disponibile la fel cum se întâmplă în sistemele biologice [8].

Scopul conceptului C2C este tocmai metabolismul tehnic, care poate fi descris ca un sistem ciclic în care resursele trec prin cicluri de producție, utilizare, reciclare și reutilizare [9]. Cele mai importante oportunități sunt disponibile în acest domeniu pentru producătorii de echipamente [10]:

- Remanufacturing ("valorificare", "îmbunătățire"): restabilirea produsului într-o stare nouă prin repararea și înlocuirea pieselor.

- Reuse ("refolosirea"): utilizarea pieselor adecvate din produsele reciclate.

Valorificarea este influențată de trei factori: ecologie, legislație și economie [11]. Astăzi, tot mai multe companii implementează astfel de strategii, datorită valorii extraordinare pe care o pot extrage din cantitățile mari de produse și componente valorificate. În timpul proiectării produsului la procesul de valorificare pot fi folosite diferite strategii. De exemplu, echipamentele și piesele reciclabile (aparate de fotografiat, telefoane mobile, imprimante, anvelope pentru camioane, piese și componente ale autoturismelor și avioanelor, cartușe cu cerneală) pot fi reparate și revândute utilizatorilor. În SUA, restabilirea se practică în industria automobilelor și anvelopelor, în industria aerospațială.

Susținătorii conceputului de valorificare indică faptul că valoarea produsului pe care o are în urma fabricării este păstrată, doar se înlocuiesc piesele uzate. Costul produselor valorificate este cu 40-60% mai mic decât al celor noi, deoarece majoritatea materialelor sunt deja prezente în forma finală și doar o parte din ele sunt implicate în procesele de procesare și de fabricație. Giuntini și Gaudette în 2003 au arătat că prin procesul de valorificare se economisește 85% din volumul necesar pentru producerea bunurilor de la zero [12]. Produsele sunt supuse aceluiași control strict de calitate ca cele noi (calitatea declarată de producător este indicată prin formularea "like new"), în timp ce consumatorii beneficiază de un preț redus de aproximativ 30-40%. Din punct de vedere al poluării, valorificarea deșeurilor oferă beneficii semnificative cum ar fi economisirea de resurse, energie și reducerea volumului de deșeu produs.

4.2.5. Conceptul Industrial Symbiosis and Industrial Ecology

Conceptul de Industrial ecology (IE) este definit drept "o abordare a dezvoltării produselor și proceselor industriale, implicând o dublă evaluare în ceea ce privește competitivitatea unui produs și caracterul său ecologic"[13]. Conceptul de IE este similar cu abordarea „eco-efficiency”, adică studiază aspectele economice și ecologice ale activităților și proceselor, dar se concentrează în principal pe partea de inginerie privind valorificarea și adaptarea tehnologiilor de producție. Conceptul IE are câteva instrumente și tehnici specializate care pot fi utilizate în gestionarea deșeurilor, în special în ceea ce privește dezvoltarea parcurilor eco-industriale în cadrul Industrial Symbiosis [8].

Parcul Eco-Industrial este o rețea de companii care cooperează între ele pentru a îmbunătăți performanța economică și ecologică în vederea minimizării cheltuielilor de energie și de materii prime prin schimbul sistematic de informații, energie, materiale, apă, infrastructură și resurse naturale [10]. Rețeaua de procese fizice și relațiile dintre companii care

permite transformarea materiilor prime și a energiei în produse finite și deșeuri este cunoscută sub numele de "industrial metabolism".

Conceptul de (IS) descrie relația dintre două sau mai multe întreprinderi industriale atunci când una dintre ele utilizează produsele secundare ale altei întreprinderi [13]. Chertow [14] definește IS ca necesitatea a cel puțin trei organizații diferite care fac schimb de cel puțin două resurse diferite.

Metabolismul industrial imită sistemele biologice, deoarece, în cadrul acestei abordări, firmele industriale folosesc produsele secundare una de la alta, care altfel ar fi pur și simplu aruncate ca deșeu. Ca urmare a acestei valorificări apar sisteme ciclice închise în urma cărora se produc mai puține deșeuri și care necesită utilizarea unor cantități mai mici de resurse naturale și energie.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Seadon J.K. 2006. Integrated waste management--looking beyond the solid waste horizon. Waste management,
- [2] Tennant-Wood, R. Going for zero: a comparative critical analysis of zero waste events in southern New South Wales, Australia. *J. Environ. Manag.* 2003. p. 46-55.
- [3] Antrekowitsch J., Steinlechner S. The recycling of heavy-metalcontaining wastes: mass balances and economical estimations. p. 68-72.
- [4] Bocek A.M. Prospects for use of polysaccharides of different origin and environmental problems in processing th8. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives
- [5] Ahmed H.M., Viswanathan N., Bjorkman B. Composite pellets – a potential raw material for iron-making. *Steel Res. Int.* 2014, p. 293-306.
- [6] Krajnc D., Mele M., Glavic P. Improving the economic and environmental performances of the beet sugar industry in Slovenia: increasing fuel efficiency and using by-products for ethanol. *J. Clean. Prod.* 2007, p. 1240-1252.
- [7] Ziout A., Azab A., Atwan M. A holistic approach for decision on selection of end-of-life products recovery options. *J. Clean. Prod.* 2014. p 497-516.
- [8] Davidson G. Waste Management Practices: Literature Review. Office of Sustainability – Dalhousie University. 2011.
- [9] McDonough W., Braungart M., Anastas P., & Zimmerman J. Applying the principles of green engineering to cradle-to-cradle design. *Environmental Science & Technology.* 2003.
- [10] Kumar S., Putnam V. Cradle to cradle: Reverse logistics strategies and opportunities across three industry sectors. *International Journal of Production Economics.* 2008, PP. 305-315.
- [11] Amezquita T., Hammond R., Salazar M., Bras B. Characterizing the remanufacturability of engineering systems. In: *Proceedings of the 1995 ASME Advances in Design Automation Conference.* Boston, September 17–20 cited in Kumar, Putnam, 2008.
- [12] *Remanufacturing: The Next Great Opportunity for Boosting US Productivity*
- [13] Graedel T., Allenby B. *Industrial Ecology and Sustainable Engineering.* Upper Saddle River, 2010. 352 p.
- [14] Chertow M.R. «Uncovering» industrial symbiosis. *Journal of Industrial Ecology.* 2007
- [15] Zaman A.U. A comprehensive review of the development of zero waste management: lessons learned and guidelines. *Journal of Cleaner Production,* 2015. p. 12-25.

CAPITOLUL 5

PRINCIPIILE PIROLIZĂRII ȘI GAZEIFICĂRII DEȘEURILOR

5.1. Prelucrarea termică a deșeurilor

5.1.1. Principiile pirolizei și gazeificarea

În literatura de specialitate, piroliza este definită ca descompunerea prin aplicare de căldură sau într-un mod similar. Unii compuși anorganici pot fi pirolizați, în special în contextul gestionării deșeurilor organice.

Piroliza și gazeificarea sunt tehnologii care au fost dezvoltate pentru aplicarea în cazul cărbunelui, piroliza la sfârșitul secolului al XVIII-lea și gazeificarea la începutul secolului al XIX-lea. Există un anumit grad de suprapunere a sensului între piroliză și gazeificare. Când un cărbune este pirolizat - "carbonizat" ar fi mai recomandat alegerea cuvântului în industria cărbunelui - există trei clase de produse: solid, lichid și gaz, denumită printr-un termen general - pirolizat. Întrucât gazul se numără printre produse, piroliza cărbunelui ar putea fi frecvent descrisă ca "gazeificare parțială". Din contră, atunci când aerul și / sau aburul trece printr-un pat de cărbune tot conținutul organic devine gaz și acesta este "gazeificarea totală". Temperaturile de carbonizare a cărbunelui sunt cuprinse în intervalul 500-1000 ° C.

5.1.2. Echilibru termic în piroliză

Procesul de piroliză a unui material organic poate fi reprezentat în termeni generali, astfel:

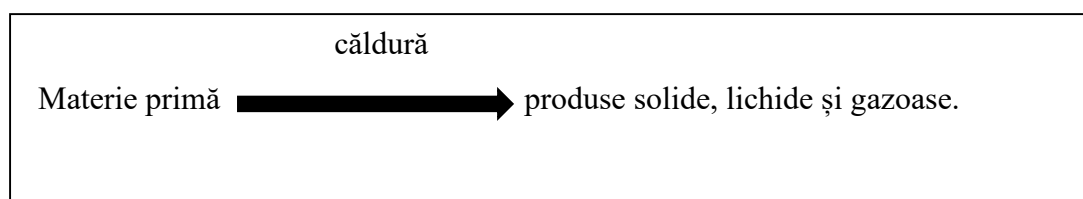


Figura 5.1. Procesul de piroliză a unui material organic

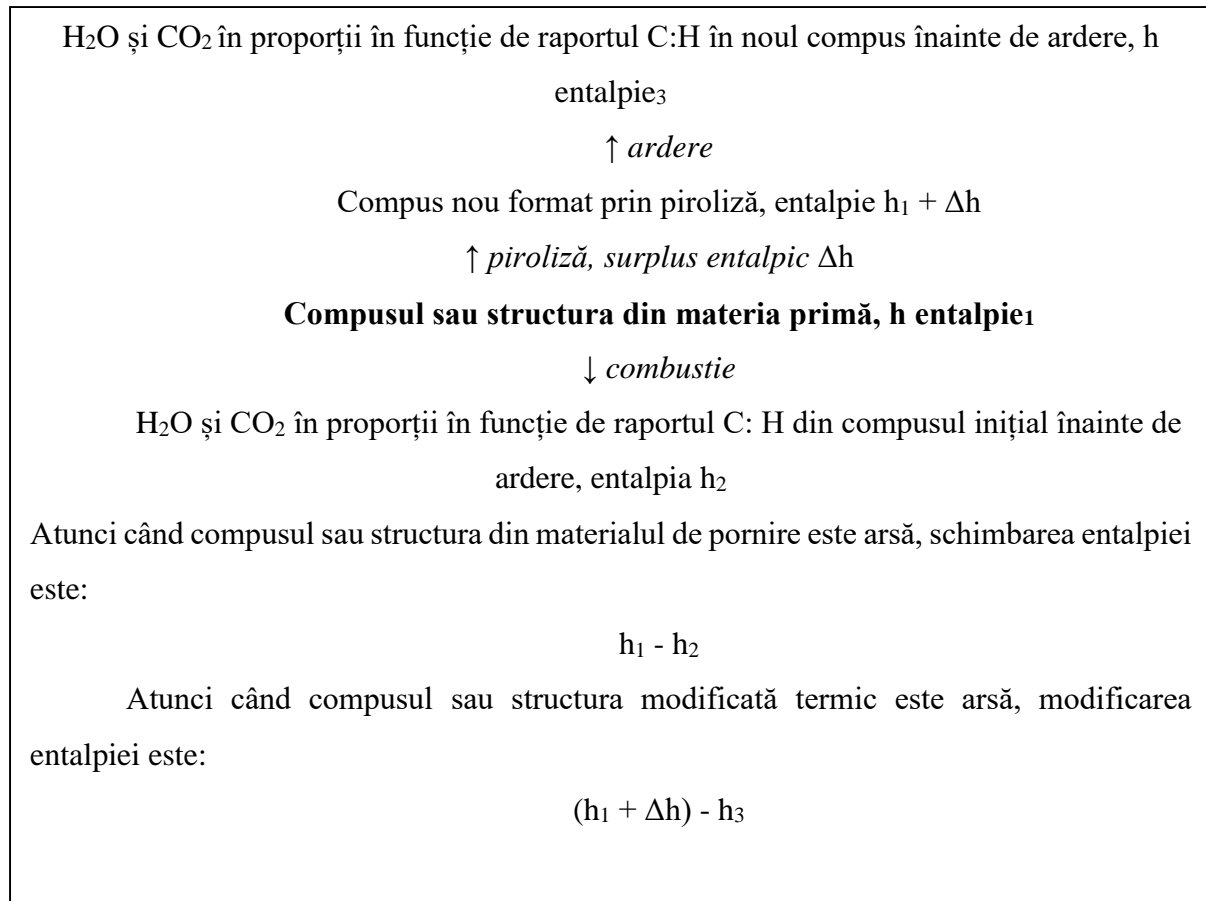
Continuând cu cărbunele ca materie primă, dar având în vedere faptul că principiile se aplică în egală măsură și pentru alte deșeuri organice cum ar fi deșeuri municipale solide și celulozice, toate cele trei clase de pirolizat vor fi combustibile și vor avea un potențial de combustibil. Piroliza solidă din cărbune poate fi cocs sau carbon: diferența constă în puterea mecanică și gradul de carbonizare și chimic fiecare aproximează puritatea carbonului.

Partea lichidă poate conține gudroane și uleiuri. Acestea vor conține lichide de hidrocarburi și, în funcție de conținutul de oxigen din materia primă, hidrocarburi oxigenate. Dacă discutăm despre piroliză la temperatură scăzută ($\approx 100^\circ \text{C}$) produsul din lemn este metanolul, motiv pentru care "alcoolul din lemn" este sinonim pentru metanol. Gudronul de la un cărbune bituminos va conține puțin oxigen, deoarece provine de la un cărbune de rang inferior (lignit) într-o cantitate apreciabilă.

Pirolizatul gazos va fi inflamabil din cauza hidrogenului, a monoxidului de carbon și, eventual, a metanului în interiorul acestuia. S-ar putea însă să existe componente neinflamabile care să acționeze în special ca diluanți: dioxidul de carbon. Se poate să existe foarte puțin dioxid de carbon din piroliza unui cărbune bituminos, dar și cantități semnificative din piroliza materialelor care au un conținut ridicat de oxigen.

Ca și principiu, nu există niciun motiv pentru care căldura totală eliberabilă de produsele combinate de piroliză să fie egală cu cea care se eliberează din materia primă. Acest lucru se datorează faptului că o parte din căldura aplicată în piroliză intră în procesul de producere de compuși sau entalpii mai mari decât materia primă care, prin urmare, va elibera mai multă căldură când este ars în dioxid de carbon și apă.

Mai jos este prezentată o diagramă explicativă simplificată.



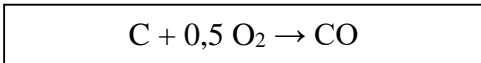
Pirolizatul gazos este îndepărtat curând din zona fierbinte de piroliză și nu va suferi reacții suplimentare. Cel puțin pentru cărbuni puțin hidrogen este eliberat prin pirolizei ca hidrogen molecular H₂. Produsul de piroliză ca răspuns la pasul h₂ din entalpie va avea, prin urmare, un raport C: H similar cu structura inițială și randamentul la arderea unui produs de proporții similare CO₂ și H₂O. Prin urmare, diferența dintre h₂ și h₃ este mică și poate fi neglijată, iar entalpia are simbolul unic h_f :

$$\begin{aligned} \text{schimbarea entalpiei pentru arderea compusului sau structurii inițiale} &= h_1 - h_f \\ \text{și:} \\ \text{schimbarea entalpiei pentru arderea compusului sau a structurii modificate prin piroliză} &= \\ & (h_1 + \Delta h) - h_f \end{aligned}$$

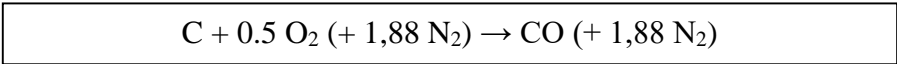
În mod evident, a doua ecuație dintre acestea are putere mai mare. Ceea ce se explică aici pentru un singur "compus sau structură", se aplică multor asemenea în piroliza cărbunelui, a deșeurilor municipale solide sau a altor produse. Deci, atunci când se aplică piroliza combinată produsele au un potențial mai mare de eliberare a căldurii decât materialul de pornire, diferența fiind luată din căldura aplicată în timpul pirolizei.

Reacțiile care au loc în timpul gazificării totale

Acestea includ:



care are ca produs, un gaz inflamabil. Mai frecvent (de fapt aproape întotdeauna) este oxigenul atmosferic, prin urmare ecuația poate fi într-adevăr scrisă:



iar efectul azotului constă în scăderea valorii calorice. Gazul de mai sus are următoarea compoziție molară sau volum:

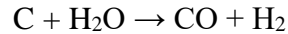
$$CO: 1 / 2,88 = 35\% \quad N_2: 1,88 / 2,88 = 65\%$$

și este cunoscut sub numele de **gaz Siemens**, cea mai simplă formă de **gaz generator**. Monoxidul de carbon are o căldură molară de ardere de 282 kJ mol⁻¹ astfel încât,

având în vedere faptul că 1 m³ din orice amestec de gaz sau gaz la 1 bar și 25 ° C conține 40 moli, valoarea calorică a gazului Siemens este:

$$40 \times 0,35 \times 0,282 \text{ MJ m}^{-3} = 4 \text{ MJ m}^{-3}$$

O altă reacție importantă în procesul de gazificare este:



Gazul de mai sus pentru utilizarea combustibilului se numește gaz de apă albastră (pe baza culorii flăcării) și are a valoarea calorică de 11 MJ m⁻³. Un astfel de gaz poate fi totuși utilizat pentru a produce astfel de compuși, cum ar fi metanol, caz în care este cunoscut ca un gaz de sinteză. Înainte de utilizarea tehnologiilor pentru produsele petroliere au fost dezvoltate la începutul secolului 20 gazul de sinteză, care a fost principalul mijloc de fabricare chimică organică. În ziua de azi în lume există o cantitate mare de combustibili lichizi prin această metodă. Producția gazului de sinteză este clasică, iar tehnologia și conținutul oricărei aplicații curente este adesea cataliza prin mijloace pentru care se obține produsul final dorit, care poate fi benzină.

Un carburator de cărbune este clasificat pe o MW_{th} bază, adică:

căldura pe care gazul o poate elibera la ardere / timpul necesar pentru a produce gazul

Se poate presupune că un amestec echimolar de CO și H₂, așa cum se arată în din ecuațiile de mai sus, este produs din deșeuri de cărbune, la o rată de 10⁶ m³ pe zi. Valoarea calorică a unui amestec binar de CO și H₂ în **orice** proporție este de 12 MJ m⁻³ la cel mai apropiat număr întreg. Rata gazeificatorului în MW_{th} este:

$$12 \text{ MJ m}^{-3} \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ zi}^{-1} / (24 \times 3600) \text{ s zi}^{-1} = 140 \text{ MW}_{\text{th}}$$

Timpul din formulă se referă desigur gazeificare, deci rata gazeificatorului în MW_{th} nu trebuie să fie echivalentă cu rata de eliberare a căldurii combustibilului gazos fabricat după aprinderea în aer.

5.1.3. Rolul pirolizei în combustie

În mod clar, dacă se intenționează piroliza unei substanțe, atmosfera trebuie să fie inertă, astfel încât să se împiedice arderea. Cu toate acestea, atunci când o substanță cum ar fi

deșeurile menajere, deșeurile lemnoase sau combustibil derivat anvelope este arsă, se va suprapune peste combustie și piroliză. Căldura eliberată în stadiile incipiente ale arderii se alimentează înapoi în materialul nears și stimulează piroliza. Gurile și gazele sunt astfel eliberate în flacără și arse acolo. Piroliza din arderea nu va fi totală, astfel că o parte din material va arde "nepirolizat". Extinderea pirolizei în combustia depinde, *printre altele*, de viteza de încălzire.

Procesul general este:



iar schimbarea entalpiei este, prin Prima lege a termodinamicii, independentă de proces. Cât costă arderea combustibilului ca produs de piroliză sau ca material "nepirolizat" nu afectează, prin urmare, căldura de reacție.

5.2. Gazeificarea gazelor

O plasmă electrică rezultă atunci când un mediu normal neconductor, cum ar fi aerul, poartă un curent. Temperaturile plasmei sunt cuprinse în intervalul 3000 - 10000K, mult mai mari decât cele obținute în procesele de ardere. Aplicațiile includ și sudarea și fabricarea oțelului. Gazeificarea gazelor deșeurilor constă în încălzirea unui gaz purtător care intră în deșeuri și le descompune. Gazul produs are o valoare calorică moderată (4 până la 5 MJ m⁻³) și adecvată pentru aplicarea combustibilului și iar zgura va avea adesea o utilizare potențială.

Gazeificarea deșeurilor de cărbune este de o importanță imensă în prezent, când grămezi de astfel de deșeuri sunt dezmembrate și substanța cărbunelui este gazificată. Locațiile ocupate anterior de deșeurile de cărbune sunt apoi amenajate și acest lucru este în beneficiul evident al rezidenților. Piroliza oricărui deșeu organic conduce la produse solide, lichide și gazoase. Fiecare are potențial de combustibil și într-o piroliză comercială procesul va depinde de adecvarea produselor respective pentru utilizarea combustibilului. O posibilitate ar fi ca lichidul să fie folosit ca și combustibil, sau amestecat cu un combustibil convențional, în orice aparat de combustie folosit pe scară largă. O altă variantă ar fi ca gazul să fie utilizat pentru a suplimenta sau a extinde gazele naturale fără modificări ale arzătoarelor. Solidul este suficient de puternic mecanic pentru a fi utilizat ca reductor metalurgic în locul cocsului.

5.3. Exemple de piroliză a deșeurilor

5.3.1. Biomasa

Când lemnul se descompune, eliberează o serie de compuși organici simpli. Cu multe secole în urmă, produsele de descompunere a lemnului au ajuns să fie numite antiseptice. Se poate afirma că acesta este cel mai vechi exemplu "chimie aplicată" sau "tehnologie chimică". În prezent, există un interes major pentru co-piroliza biomasei cu substanțe, inclusiv materiale plastice și deșeuri menajere.

Deșeuri solide municipale

Încercările de a obține produse utile din piroliza deșeurilor municipale nu sunt deloc noi. Există evidențe clare a pirolizei pe baza unor încercări cu privire la caracteristicile "gunoiului municipal". Exemple sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Referință	Detalii
[1]	Temperaturile de piroliză sunt cuprinse între 500 și 900 °C. Pentru fiecare tonă de deșeuri municipale brute, până la 200 kg de mangal, până la 15 litri de ulei și până la 500 m ³ de gaz inflamabil.
[2]	Piroliza probelor din cauciuc, hârtie, aşchii de lemn, "șesături", produse alimentare și polietilenă, simulând componentele separate ale deșeurii municipale. Rezultatele reactivității la descompunere sunt investigate prin analiza termică.
[3]	Piroliza componentei de hârtie numai a MSW la 450 °C, având ca rezultat uleiul ca produs primar.
[4]	Piroliza deșeurilor municipale cu arderea produselor pentru generarea de energie electrică
[5]	Piroliza produselor Tetra Pak
[6]	O cantitate considerabilă de ceară în procesul pirolizei.
[7]	Studiul de laborator al pirolizei peletelor - Combustibil derivat din combustibil. Temperaturi de piroliză până la 700 °C.
[8]	Produsele de piroliză utilizate drept combustibil în generarea de energie electrică.
[9]	Piroliza de hârtie la scară la temperaturi de până la ≈ 700 °C. Valoarea calorică a hârtiei 12,5 MJ kg ⁻¹ bază uscată.
[10]	Combustibil derivat din combustibil sub formă de piroliză în probe de laborator mici (24 g) la temperaturi de până la 1000 °C. Cantități semnificative de metan în produse.
[11]	Rășina epoxidică, ca și componentă a deșeurilor municipale.

Referința [1] arată că gazul produs în piroliză a fost comparabil cu gazul orașului. "Gazul orașului" este termenul a trecut în mare parte în uz, deoarece referința [1] a fost publicată, însă înseamnă fie gaz provenit de la gazificarea parțială a cărbunelui sau gazului din gazificarea totală suplimentată cu o anumită hidrocarbură cracată - vapori ("gaz carburant"). Fiecare are o putere calorifică de 20 MJ m^{-3} .

Faptul că a avut gazul [1] o astfel de valoare calorifică ridicată evidențiază că s-au prezentat suplimentar cantități considerabile de metan, monoxid de carbon și hidrogen, eventual, de asemenea, un anumit etan sau etilenă.

cauciuc	<i>ușurința în descompunere</i> ↓
produs alimentar	
așchii de lemn,	
"țesături"	
polietilenă	

Lucrarea de referință [3] provine din Bangladesh, iar scopul său final este de a examina dacă prin piroliza lichidă, produsele din deșeuri de hârtie pot fi utilizate în locul produselor petroliere, în special a motorinei. S-au obținut randamente de lichid de aproximativ 50%, dar cu o valoare calorică foarte scăzută de 13 MJ kg^{-1} .

Aceasta sugerează că dezumidificarea va fi necesară înainte ca utilizarea combustibilului să devină viabilă. Apa din combustibil s-ar putea să nu provină din umiditatea materiei prime, ci din apa de produs ca urmare a descompunerii celulozei. În instalația descrisă, care provine din Țările de Jos, aburul este obținut din arderea produselor de piroliză și utilizat pentru creșterea volumului aburului și pentru generarea de energie. Tetra Pak (rândul 5 din tabel) sunt originare din Suedia și cuprind o varietate de ambalaje alimentare, materialele adaptate pentru anumite aplicații și împrejurări, cum ar fi depozitarea pe termen lung într-o instalație de tip frigider.

Polietilena de joasă densitate, poate fi o alegere de material pentru acoperirea hârtiei, este prezentă la aproximativ 20% în produsele Tetra Pak și s-a constatat că în cazul pirolizei a rezultat un produs de tip ceară. Polietilenă ceara este, desigur, o substanță comercializabilă, deși, bineînțeles, se aplică specificațiile conform destinației de utilizare. La temperaturi de piroliză de $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sau mai mult, randamentul tipului de ceară din conținutul de polietilenă din Tetra Pak este cantitativă.

În rândul șase al tabelului, din piroliza de masă a deșeurilor municipale în formă peletizată, adică a caracteristicilor combustibilului. Peletele erau la fel de scăzute ca umiditate de 4% cu o valoare calorică ridicată corespunzătoare de 18 MJ kg⁻¹. La o temperatură de piroliză de 700 °C produsul gazos a fost de aproximativ 25% monoxid de carbon, 1% hidrogen și 5% metan, echilibru dioxid de carbon. Din calculele a rezultat că un astfel de gaz ar avea o valoare calorică de puțin sub 5 MJ m⁻³.

Componenții epoxidici sunt omniprezenți și o mare parte vor fi înglobați inevitabil în "deșeurile urbane". Aceștia diferă cu gradul de descompunere și până la o valoare fracționată de 0,7, valoarea este în intervalul 150 la 170 kJ mol⁻¹. Aceasta este o valoare mare reprezentând o rata de piroliză foarte sensibilă la temperatură.

5.3.2. Deșeuri de plastic

Substanțele polimerice sunt, desigur, fabricate din produse petrochimice și se estimează o producție mare de hidrocarburi când sunt supuse unui proces de piroliză. Exemple sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Referință	Detalii
[12]	Polietilenă (PE), polipropilenă (PP), polistiren (PS), clorură de polivinil (PVC) și polietilen tereftalat (PET) pirolizat într-un reactor cu pat fluidizat la temperaturi de până la 700 °C. Când toate materialele plastice au fost pirolizate împreună produse gazoase care includ hidrogen, metan, etan, eten, propan, propen, butan și butenă. De asemenea, în unele cazuri monoxid de carbon. La temperaturile cele mai ridicate, a fost utilizat un randament de gaz de 88%. Randamente pentru ceară /ulei sunt de până la 55% la temperaturi scăzute de piroliză.
[13]	Chennai, India. Materialele plastice, cu excepția PVC și PS, au fost pirolizate.
[15]	Deșeuri de plastic conținând PE, PP, PS, PVC, PET și acrilonitril butil stiren (ABS) pirolizate în 100 g probe. Lichidul de pirolizat are o valoare calorică de până la 41 MJ kg ⁻¹ . Cantități semnificative de hidrocarburi în domeniul numărului de carbon al benzinei.
[16]	Piroliza deșeurilor din plastic distrus urmată de fisurarea pirolizatului.
[17]	PE, PS și PP pirolizate la temperaturi de până la 750 °C cu scopul de a produce benzină. Randamentul uleiului din PE și PP 40 - 50%. Randament de la PS 25% plus cantități majore de monomer stiren.
[18]	Analiza cinetică a pirolizei amestecurilor de PE și PS.

[19]	Piroliza PVC-ului în cantități de 10g la temperaturi de până la 1100 ° C.
[20]	Piroliza PVC.

În referința [12] (rândul 1), materialele plastice identificate au fost pirolizate atât individual, cât și împreună. În ultimul caz randamentul gazului la aproximativ 700 ° C a fost remarcabil de mare, iar gazul ar avut o valoare calorică mai mare decât cea a gazelor naturale.

Potențialul de utilizare a combustibilului gazos este clar, dar există o serie de întrebări care trebuie abordate mai întâi. Conținând mai multe hidrocarburi în domeniul $C_2 \rightarrow 4$, gazul nu este potrivit pentru utilizarea pe un arzător proiectat și reglat pentru gazele naturale. Într-adevăr, au apărut accidente grave atunci când GPL (C 3 și / sau C 4) a fost înlocuit cu gazul natural pe un arzător proiectat în mod expres pentru acesta. Motivul este că metanul, fiind C_1 , este alcan cel mai puțin reactiv.

Etanul (C_2H_6), propan (C_3H_8) și butan (C_4H_{10}) au reactivități mai mari decât metanul și, prin urmare, viteze mai mari ale flăcării. Rezultatul așteptat când un amestec dintre acestea este înlocuit, din ignoranță, cu gazul natural poate fi explozia arzătorului. Un gaz de o calitate mai mare, produs prin piroliză, nu este o resursă atractivă dacă utilizarea acestuia implică ajustarea arzătorului sau chiar înlocuirea lui. Un astfel de gaz, dacă disponibil în furnizare mică, dar constantă și fiabilă, poate fi folosit pe un arzător proiectat și testat pentru gaz, pentru utilizarea în aplicații cum ar fi tăierea cu flacără, în care utilizarea este intermitentă și cantitățile de gaz de combustibil nu este mare.

În referința [16], piroliza urmată de cracarea produsului, gazul de piroliză este ars pentru a furniza căldură pentru cracare. Se menționează în [16] că 8 m³ pe zi de lichid (în intervalul de fierbere al benzinei și motorinei) produce căldură și încălzirea pentru piroliză este asigurată electric cu un consum zilnic de 500 kW oră. Aceste date sunt prezentate mai jos:

$$500 \text{ kW oră} = 500 \times 10^3 \times 3600 \text{ J} \approx 2 \text{ GJ.}$$

$$8 \text{ m}^3 \text{ de lichid} \approx 7000 \text{ kg}$$

Atribuind o valoare de 40 MJ kg⁻¹ valorii calorifice, această cantitate de lichidul este capabil să elibereze la ardere ≈ 300 GJ de căldură

În [19] s-a observat că acest proces a început la 250 ° C și că la 350 ° C PVC a pierdut 99,5% din conținutul său de clor. Acesta înseamnă clor neglijabil în reziduu, care s-a dovedit

$$(2/26) \times 100\% = 8\% \text{ hidrogen până la cel mai apropiat număr întreg.}$$

a avea o valoare calorică de până la 38% MJ kg⁻¹. Clorura de vinil monomer a trecut printr-o „dehidroclorurare“ constă dintr-un fragment C₂H₂ având:

La 350 °C, reziduul rezultat după eliberarea acidului clorhidric, nu va dehidrogena într-o măsură majoră. O valoare de 8% este neobișnuit de mare pentru un caracter, iar valoarea calorică a caracterelor este mai mare decât cea a carbonului elementar. Acest lucru se datorează conținutului ridicat de hidrogen. Referința [20] (rândul final al tabelului), care se referă, de asemenea, la PVC piroliza confirmă faptul că, dincolo de limita dehidroclorinării la aproximativ 300 °C, există gaz de hidrocarburi de producție, iar acest lucru va reduce, desigur, conținutul de hidrogen al reziduului la o valoare mai tipică de carbonizare.

Este destul de clar că un anumit control asupra naturii și a distribuției produsului de piroliză este posibil de ajustat pentru condițiile de reacție. În mod similar, co-piroliza - adică, piroliza a două substanțe ca amestec - poate fi folosit pentru a da un randament bun de produs dorit și ar putea exista alte motive bune pentru co-piroliză, inclusiv tratarea concomitentă a deșeurilor municipale și comerciale.

5.3.3. Co-piroliza

Co-piroliza biomasei cu plasticul într-un anumit grad atenuază non-carbonul, neutralitatea acestuia din urmă, oferind fiecărui produs pirolizat un grad de neutralitate a carbonului care poate fi estimat și luat în considerare în analiza cantității de carbon. Acest lucru este similar cu co-arderea cărbunelui și biomasei în diferite procese de combustie.

Un studiu [21] provenind din România recomandă co-piroliza PE, PP și PS cu un tip de biomasă disponibilă local și anume conuri de pin (Pc). Acestea sunt co-pirolizate la 500 °C. Pc și PE într-un raport în greutate de 1: 1 au dat un gaz de distribuție a produsului 15,9%, lichid (total, apoasă + organică) 47,5% și mangal 36,6% .

Rezultatele nu au fost foarte diferite cu PC și PP; totuși, tendința menționată mai sus, prin care PS rezultă la piroliză un gaz foarte limitat, a fost găsită în Pc și PS în cantități egale au dat doar 8,8% gaz. Au fost analizate detaliat produse și compușii în faza apoasă. Cu PC și fie PE sau PP sau PS apoasă pirolizate sunt până la 10% acizi carboxilici până la C₃, acidul acetic fiind cea mai răspândită variantă.

Cu diferite amestecuri de plastic s-a studiat componența gudronului / uleiului produselor conținând compuși până la aproximativ C₂₆ cu valori calorice de până la 46 MJ kg⁻¹. Mangalul are valori calorice până la aproximativ 35 MJ kg⁻¹, cărbunele bituminos cu această valoare calorică este de așteptat să aibă o calitate bună. Co-piroliza biomasei cu cărbune are,

de asemenea, o importanță din ce în ce mai mare, iar un grad de neutralitate a carbonului este introdus prin includerea biomasei.

Într-un studiu experimental destul de recent [22] biomasa de co-piroliză cărbunele erau de un rang inferior, de fapt un lignit originar din China, prezentat în [22] abrevierea DY. Acesta a fost co-pirolizat cu paie de leguminoase (LS) la temperaturi cuprinse între 500 °C la 700 °C. În intervalul de temperatură, o creștere a raportului LS: DY a dus la o scădere a randamentului și o creștere a randamentului de gaz; randamentul lichid nu a fost afectat foarte puternic. Raportul LS: DY a determinat creșterea oxidului de carbon în pirolizatul gazos și a avut același efect asupra randamentului hidrogenului. Dacă se intenționează utilizarea combustibilului de tip gaz, monoxidul de carbon și hidrogenul sunt produsele cele mai dorite.

Metanul, având o bază molară mult mai ridicată decât hidrogenul sau monoxidul de carbon, reprezintă un bonus semnificativ într-un astfel de gaz pirolizat, chiar și la niveluri scăzute. Uleiul este obținut din șisturi prin piroliza kerogenului din interiorul șistului, după desulfurare și hidrogenare. Ideea de a include deșeurile de plastic și șisturi pentru piroliza este una recomandată și a fost examinată la locul de muncă, inclusiv cea descrisă în [23]. În unele cazuri șisturile din două surse au fost pirolizat cu și fără polietilenă de joasă densitate (LDPE), la temperaturi de până la 500°C și efectele LDPE evaluate.

Domeniul de aplicare al producției de substanțe chimice organice din piroliza deșeurilor este într-adevăr foarte larg. Pirolizatul gazos poate fi utilizat întotdeauna ca gaz combustibil sau ca gaz de sinteză. Pirolizatul lichid poate fi utilizat întotdeauna ca și combustibil lichid. Reziduul rezidual poate fi folosit întotdeauna ca și combustibil solid sau pentru a produce produse cum ar fi adsorbantul atomilor de carbon. Provocarea constă în utilizarea produselor pirolize viabile în circumstanțe, fără o rețea națională sau o distribuție națională, și sunt în concurență cu combustibilii convenționali cu capitalizare extinsă în infrastructură de distribuție.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Bell P.R., Varjavandi J.J. 'Pyrolysis – Resource Recovery from Solid Waste' Waste Management, Control, Recovery and Re-use' (N.Y. Kirov, Ed.) Ann Arbor Science (1975).
- [2] Jiao Z., Yu-qi J., Yong C., Jun-ming W., Xu-guang J., Ming-jiang N. 'Pyrolysis characteristics of organic components of MSW at high heating rates' Waste Management 29 1089–1094 (2009)
- [3] Islam M.N., Beg M.R., Islam M.R. 'Pyrolytic oil from fixed bed pyrolysis of MSW and its characterisation' Renewable Energy 30 413–420 (2005).
- [4] http://www.splainex.com/waste_recycling.htm
- [5] Korkmaz A., Yanik J., Brebu M., Vasile C. 'Pyrolysis of the Tetra Pak' Waste Management 29 2836–2841 (2009).
- [6] http://www.tetrapak.com/products_and_services/Pages/default.aspx
- [7] Buah W.K., Cunliffe A.M., Williams P.T. 'Characterisation of the products from the pyrolysis of municipal solid waste' Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part B Process Safety and Environmental Protection 85 450–457 (2007).
- [8] Gupta B., Shepherd P. 'Data Summary of Municipal Solid Waste Management Alternatives' NREL, Golden CO (1992).
- [9] Wu C-H., Chang C-Y., Tseng C-H. 'Pyrolysis products of uncoated printing and writing paper on MSW' Fuel 81 7119–7225 (2002).
- [10] Rovatti M., Converti A., Bisi M., Ferraiolo G. 'Pyrolysis of RDF: Kinetic modelling from product composition' Journal of Hazardous Materials 36 19–33 (1994).
- [11] Chen K.S., Yeh R.Z. 'Pyrolysis kinetics of epoxy resin in a nitrogen atmosphere' Journal of Hazardous Materials 49 105–113 (1996).
- [12] Williams P.T., Williams E.A. 'Recycling plastic waste by pyrolysis' Journal of The Institute of Energy A71 81–93 (1998).
- [13] <http://www.xybernetizen.com/faq.html>
- [14] <http://www.polymerenergythailand.com/>
- [15] Lopez A., de Marco I., Caballero B.M., Laresgoiti M.F., Adrados A. 'Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition' Waste Management 30 620–627 (2010).
- [16] http://www.wasterecycleplant.com/pyrolysis_fuel_system.html

- [17] Demirbas A. 'Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons' *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 97–102 (2004).
- [18] Koo J-K 'Reaction kinetic model for optimal pyrolysis of plastic waste mixtures' *Waste Management and Research* 11 515–529 (1993).
- [19] Zevenhoven R., Axelsen E.P., Hupa M. 'Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC' *Fuel* 81 507–510 (2002).
- [20] Ma S., Lu J., Gao J. 'Study of the low-temperature pyrolysis of PVC' *Energy and Fuels* 16 338–342 (2002).
- [21] Brebu M., Ucar S., Vasile C., Yanik J. 'Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers' *Fuel* – in press.
- [22] Zhang L., Xu S., Zhao W., Liu S. 'Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor' *Fuel* 86 353–359 (2007).
- [23] Ballice L., Yuksel M., aglam M., Reimert R., Schulz H. 'Classification of volatile products evolved during temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish oil shales with low density polyethylene' *Fuel* 77 1431–1441 (1998).
- [24] SI Chemical Data Book John Wiley, any available edition.
- [25] http://www.safewasteandpower.com/process_plasma-gasification.html

CAPITOLUL 6

GAZIFICARE A DEȘEURILOR

6.1. Materia primă solidă

Principiile de gazificare și exemple de gazeificare a deșeurilor sunt analizate, pornind de la deșeurile municipale solide, iar acestea sunt prezentate în tabelul de mai jos, însoțite de comentarii. Exemple sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Referință	Detalii
[1]	Averøy, Norvegia. Procesarea anuală a ≈ 16000 tone de deșeurii municipale solide în plus față de deșeurile comerciale. Combustibilul gazos utilizat pentru a furniza abur pentru fabricile din apropiere.
[2]	Stavanger, Norvegia. O instalație de gazeificare a deșeurilor capabilă să trateze 40 000 de tone deșeurii municipale solide pe an. Puterea și apa caldă din gazul produs.
[3]	Isle of Wight, Anglia. Electricitate la 2,3 MW de la deșeurii municipale solide locale după gazificare.
[4]	Deșeurii municipale solide compactate la o densitate în vrac de aproximativ 1000 kg m^{-3} . Gazeificare pentru a rezulta un produs calorific 9 MJ m^{-3} .
[5]	Zone industriale aflate în construcție în Nevada pentru gaz de sinteză de la deșeurii municipale solide pentru conversia ulterioară în etanol pentru utilizarea combustibilului. Producția preconizată a fost de 10,5 milioane galoane pe an de etanol de la 90000 de tone de deșeurii.
[6]	Zone industriale aflate în construcție în Edmonton, Canada, pentru a produce 9,5 milioane de galoane de etanol anual de la 110000 de tone de deșeurii din SUA.
[7]	S. Coreea. O perioadă de trei tone pe zi carburator pilot rezultând un gaz de aproximativ o treime fiecare în CO , CO_2 și H_2 .

antierile din Averøy și Stavanger [1] și [2] au fost fabricate și instalate de către Energos, care dețin șantiere și în alte țări, inclusiv în Marea Britanie.

Deșeurile municipale solide variază foarte mult în compoziție, dar următoarele cifre pot fi văzute ca fiind tipice pentru deșeuri municipale solide brute:

Umiditate 25%

Necombustibil 25%

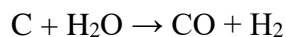
Carbon 20%

Hidrogen 3%

În consecință, 1 kg de deșeuri municipale solide brute va conține 200 g de carbon și 30 g de hidrogen.

Alte cifre elementare:

Dacă deșeurile municipale solide sunt gazificate cu abur, reacția:



va fi $(200/12) = 16,7$ mol

fiecare dintre CO și H₂ din gazeificarea unui 1 kg, precum și 15 mol de H₂ din de volatilizare oferind un total:

16,7 mol CO și 31,7 moli H₂ capabil să elibereze la ardere:

$$[(16,7 \times 283) + (31,7 \times 286)] \text{ kJ} = 13,8 \text{ MJ de căldură}$$

În prezent, instalația de la Stavanger produce 40000 de tone pe an și rata de eliberare a căldurii obținută din produse poate fi estimată ca:

$$[13,8 \times 10^6 \times 40000 \times 10^3 \text{ J} / (365 \times 24 \times 3600)] \text{ W} = 17,5 \text{ MW}$$

În cazul în care întreaga căldură a fost deviată pentru producerea de energie electrică s-ar produce aproximativ 6 MW sau o cantitate anuală de:

$$6 \times 10^{-3} \times 365 \times 24 \text{ ore GW} = 53 \text{ GW oră}$$

După cum se explică în tabel, în prezent nu toată energia este folosită pentru a face putere, unii fiind folosiți la generarea de abur pentru încălzire. Rețineți, de asemenea, că gazul va produce o ardere mult mai curată decât deșeurile municipale solide. Calculul poate fi continuat în modul următor, rezultând valori oarecum mai mici decât cele calculate mai sus. Motivul este că monoxidul de carbon, excluzând dioxidul nu este destul de realizat și dioxidul de carbon astfel format devine un diluant.

Total moli de gaz de la tratarea a 1 kg de deșeuri = $(16,7 + 31,7) = 48,4$

Volumul ocupat de gaz la o presiune de 1 bar 288K =

$$48,4 \text{ mol} \times 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 288 \text{ K} / 10^5 \text{ N m}^{-2} = 1,16 \text{ m}^3$$

$$\text{Valoarea calorică} = 13,8 \text{ MJ} / 1,16 \text{ m}^3 = 12 \text{ MJ m}^{-3}$$

Gazul din referință are o valoare calorică de 250 BTU, echivalentul

$$250 \text{ BTU} \times 252 \text{ cal BTU}^{-1} \times 4,2 \text{ J cal}^{-1} / 0,028 \text{ m}^3 = 9,5 \text{ MJ m}^{-3}$$

Exemplele abordate până în prezent sunt folosite pentru a evidenția producerea de gaze pentru utilizarea combustibilului: referința [5], în schimb, sunt în legătură cu utilizarea produsului de gazeificare a deșeurilor municipale solide ca și gaz de sinteză pentru a produce etanol. O aproximare a balanței de masă va contribui la verificarea cifrelor de producție.

$10,5 \times 10^6$ galoane de etanol echivalent cu:

$$= 10,5 \times 10^6 \times 3,785 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 785 \text{ kg m}^{-3} = 31198 \text{ tone}$$

Acest lucru necesită deșeuri:

$$(31198 \times 24/46) \text{ tone de carbon} = 16277 \text{ tone de carbon}$$

Folosind cifrele de analiză pentru deșeurile municipale solide, greutatea deșeurilor

$$= (16277 / 0,2) \text{ tone} = 81385 \text{ tone sau } (81385 / 0,91) \text{ tone} = 89434 \text{ tone}$$

Valorile pentru instalația Edmonton din Canada corespund foarte apropiate de cele din șantierul Nevada.

6.2. Peleții RDF ca materie primă de gazeificare

Combustibilul derivat din deșeuri (Refuse-derived fuel RDF) este un combustibil produs din diferite tipuri de deșeuri, cum ar fi deșeurile solide municipale, deșeurile industriale sau deșeurile comerciale. Din studiile existente reiese clar că peleții reprezintă un produs net superior în comparație cu deșeurile municipale brute.

Acestea din urmă au valoarea financiară negativă, în timp ce combustibilul derivat din deșeuri va avea întotdeauna o valoare financiară pozitivă. Pentru un număr limitat de utilizări combustibilul derivat din deșeuri poate înlocui cărbunele, acesta fiind motivul producerii sale și trebuie reținut că se poate aplica o astfel de înlocuire nu numai la ardere, ci și la gazeificare.

Modul în care se poate obține gazul de producție se bazează ca principiu pe trecerea aerului printr-un pat fierbinte de cărbune, iar peleții pot înlocui cărbunele în procesul de producție la fabricarea gazului. Aerul, nu aerul sub formă de abur, a fost utilizat în folosirea gazeificatorului, iar acest gaz a fost de asemenea descris ca gaz Siemens. A fost înregistrată o valoare calorică de până la $5,6 \text{ MJ m}^{-3}$ pentru gazul obținut prin suflare a aerului doar printr-un pat de peleți, în timp ce în procedeul Siemens s-a folosit cocs 4 MJ m^{-3} .

Cocsul nu are vopsele volatile, iar gazul Siemens fabricat dintr-un cărbune cu un gaz cu conținutul volatil moderat, este puțin volatil, și se poate obține o oarecare valoare calorică din cauza metanului nevolatilizat. Acest principiu de trece prin intermediul peletelor conținutul foarte volatil al acestora le oferă un avantaj de preț față de peletele de cărbune, iar acestea pot fi motivele de utilizare a unei materii prime de calitate superioară pentru fabricarea gazului de producție.

Două aspecte suplimentare, unul plus și un minus, trebuie să se aibă în vedere. Avantajul este că orice neutralitate a carbonului din peleți va avea loc la gazul de producție. Minusul este că, deoarece gazul de producție este produs prin combustie parțială și implică reacția totală a componentei organice în care nu există nichel, cantitățile mari și natura corozivă a cenușii de la peleți ar putea crea dificultăți.

Producerea de gaze din peleți este, de asemenea, o temă de referință pentru un gazificator care folosește 200 tone peleți pe zi pentru a produce un gaz de $7,4 \text{ MJ m}^{-3}$. Cifrele de analiză pentru gaz sunt importante mai ales dacă se ține cont de faptul că metanul este de 6,5% molar, în timp ce hidrocarburile C_{2+} au valori ridicate, de peste 4,9%. Foarte probabil că hidrocarburile superioare provin din cracarea gudronului.

6.3. Co-gazeificare

Co-gazeificarea poate rezulta din două substanțe reziduale sau poate rezulta dintr-o substanță reziduală și o materie primă convențională, de obicei cărbune. Exemple sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Referință	Detalii
[9]	Gazificarea peleților cu lignit și alimentarea gazului combustibil într-o turbină cu abur și într-o turbină cu gaz pentru a produce electricitate. Lignitul într-o stare umedă are o valoare calorică mai mică decât peleții.
[10]	Anvelopele și lignitul sunt co-gazeificate în aburi și oxigen. Valoarea calorică a gazului produs de la gazificarea lignitului și cea produsă

	prin co-gazificarea lignitului cu deșeuri de anvelope respectiv 12,4 și 12,8 MJ m ⁻³ .
[11]	Gaz de sinteză din cărbune co-gazificat cu biomasă într-un pat fluidizat. Temperaturi până la ≈900 °C.
[13]	Co-gazeificarea cărbunelui cu biomasă pentru a produce un gaz parțial neutru din punct de vedere al emisiilor de carbon. Cantități de carbon acumulate.

Referința [9] (primul rând al tabelului) utilizează un amestec de lignit de 25% din greutate, peleți de tip RDF și un al treilea componente din energia electrică care este generată la turbina cu abur, două treimi la turbina cu gaz. Producția de energie electrică este destul de scăzută de 30 MW. Caracteristica cea mai notabilă a rezultatelor din [10] este valoarea calorică ridicată din pirolizatul de gaz, până la 40 MJ m⁻³ la capătul superior al intervalului de temperatură de piroliză. Acest lucru se datorează unei proporții ridicate de alcani C₂₊, conform analizelor efectuate. Densitatea acestui gaz este dată în [10] ca 1,22 kg m⁻³, din care greutatea moleculară medie este:

$$1,22 \text{ kg m}^{-3} / 42 \text{ mol m}^{-3} = 0,029 \text{ kg mol}^{-1}$$

care corespunde aproape exact cu valoarea de 0,030 kg mol⁻¹ pentru etan C₂H₆. Rezultatele pentru gazificarea lignitului și a lignitului în combinație cu deșeuri de anvelope relevă o îmbunătățire nesemnificativă în termeni de valoare calorică, și, desigur, va exista o anumită neutralitate a carbonului, iar avantajele sunt generate de componenta cauciucului natural al pneurilor.

Analizând procedeul de "gazificarea totală", sunt operate astfel încât să rezulte un produs secundar de gudron. De exemplu, acest proces a fost folosit în Melbourne Australia între 1956 și 1969 pentru a obține gazul orașului, și a existat un interes considerabil pentru produsul secundar gudron. În [10] există subproduse lichide semnificative care au valori calorice de 38 MJ kg⁻¹ și vâscozitățile cinematice de 10 până la 20 cSt (CentiStokes) [10].

Referința [11] descrie procedeul de co-gazificare a cărbunelui columbian cu diferite forme de biomasă. Cărbunele este în sine un bun, probabil cel mai important din Columbia: se exportă aproximativ 80 de milioane de tone de cărbune pe an [12] și de trei ori mai mare decât producția anuală de cărbune din Regatul Unit. Este important de avut în vedere că co-la

gazeificarea cărbunelui columbian cu diferite forme de biomasă, inclusiv rumeguș și coajă de cafea se produce gaz cu valori calorice în intervalul 1,6 până la 4,2 MJ m⁻³ [11].

Un gaz de 1,6 MJ m⁻³ nu poate susține o flacără pe un arzător; pierderi de căldură și reactivii intermediari din structura arzătorului de metale sunt dificile pentru a avea loc propagarea. Valoarea de 4,2 MJ m⁻³ se situează la limita inferioară pentru întreținerea flăcării pe un arzător adecvat, cel mai probabil unul proiectat pentru producerea gazului. Dar faptul că acesta ar trebui să fie produsul co-gazeificării cu pat fluidizat a cărbunelui de calitate cu biomasă, iar rezultatul este unul mai puțin favorabil. Gazul produs este diluat puternic cu azot din aerul utilizat în procesul de gazeificare.

Analizând combustibilul de referință [14] ce cuprinde deșeuri de covoare și textile se observă ca are un conținut de carbon măsurat de 60%, iar gazeificarea în plasmă s-a făcut la o viteză de 22 kg oră⁻¹. Consumul de energie electrică a variat de la 82 la 112 kW. O analiză a acestor valori sunt prezentate de mai jos.

<p>Dacă reacția primară de gazeificare este:</p> $C + 0,5 O_2 \rightarrow CO$ <p>este considerată a fi singura reacție care are loc și se finalizează,</p> <p>rata producției de CO =</p> $[(22000 \times 0,6 / 12) / 3600] \text{ mol s}^{-1}$ <p>= 0,3 mol s⁻¹ capabil să se elibereze la ardere:</p> $0,3 \times 282 \text{ kW} = 85 \text{ kW}$ <p>care se află la limita inferioară a intervalului de consum de energie.</p>
--

Referința [15] originară din China, a fost de asemenea utilizată la scară mică și a avut ca scop gazificarea în plasmă a biomasei. Trebuie avut în vedere faptul că alimentarea cu biomasă s-a făcut la 18 g/oră⁻¹. Acesta este un ordin de mărime mai mic decât cel din referința [14], iar consumul de energie electrică a fost de asemenea mai mică, în intervalul de la 1,6 până la 2,0 kW. Gazul produs a fost în intervalul caloric de la 4,18 până la 4,93 MJ m⁻³.

Primul gazificator cu plasmă pe scară largă din SUA, este cel Florida, și a intrat în funcțiune în 2011 [16]. Gazul este utilizat pentru producerea energiei electrice. Acesta procesează 1500 tone de deșeuri pe zi, existând și o cerere foarte mare de energie electrică s-a ajuns la 60 MW, cantitate vândută în rețea. Exemple sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Referință	Detalii
[17]	St Lucie, Florida. Gazificare cu gaze de până la 3000 tone pe zi de deșeuri provenite de la un depozit de deșeuri existent. Mai mult de 120 MW de energie electrică pentru vânzare către clienți.
[17]	New Orleans, Los Angeles. Gazeificare cu gaze de până la 2500 tone pe zi de deșeuri. Energie electrică pentru alimentarea la rețea.
[17]	Istanbul, Turcia. Gazificare prin plasmă a 144 tone pe zi de deșeuri periculoase.
[18]	Yoshii, Japonia. Gazeificare cu gaz de 24 de tone pe zi de deșeuri municipale brute.
[18], [19]	Utashinai, Japonia. Gazeificarea gazelor de ardere a reziduurilor de reziduuri de autoturisme și de reziduuri auto (Auto Shredder Residue ASR) la ≈ 170 t / zi.

În cazul șantierului din Florida (rândul 1) se va produce zgură, care este utilizată în construcția de drumuri. Cazul de la Yoshii (18) este unul de mică amploare, se produce energie electrică care este utilizată în întregime de către un hotel local și un complex de agrement. ASR (rândul cinci) utilizează fragmentele nemetalice de la distrugerea automobilelor (de exemplu material textil de tapițerie, cauciuc și plastic). La șantierul din Utashinai arderea de face cu cocs și rezultă cantități mici de energie electrică rămasă pentru vânzare după utilizarea conform cerințelor proprii. O dificultate în aceste caz este aceea că Utashinai are o populație scăzută care produce deșeuri în cantități reduse și limitează aprovizionarea.

BIBLIOGRAFIE

- [1] <http://gasification4energy.com/Gasification-Plant-Technology-Case-Studies/Energos-Gazeificarea-Plants.php>
- [2] http://www.ssb.no/english/subjects/01/03/10/energikomm_en/main.html
- [3] <http://www.energ.co.uk/?OBH=69&ID=19>
- [4] Schilli JW 'Using gasification to process MSW' HDR Innovations **12** (4) (2004).
- [5] <http://www.treehugger.com/files/2008/07/municipal-waste-to-ethanol-plant-reno-nevada.php>
- [6] <http://www.gizmag.com/enerken-edmonton-waste-to-biofuels/14393/>
- [7] Kwak TH., Lee S., Maken S., Shin HC., Park JW., Yoo YD 'A study of gasification of MSW using a double inverse diffusion flame burner' Energy and Fuels **19** 2268–2272 (2005).
- [8] Morris M., Waldheim L. 'Energy recovery from solid waste fuels using advanced gasification technology' Waste Management **18** 557–564 (1998).
- [9] Koukouzas N., Katsiadakis A., Karlopoulos E., Kakaras E. 'Co-gasification of solid waste and lignite – as case study for Western Macedonia' Waste Management **28** 1263–1275 (2008).
- [10] Straka P., Bucko Z. " 'Co-gasification of lignite/tyre waste mixture in a moving bed' Fuel Processing Technology **90** 1202–1206 (2009).
- [11] Velez JF, Chejne F., Valdes CF, Emery EJ, Londono CA 'Co-gasification of Colombian coal and biomass in a fluidised bed' Fuel **88** 424–430 (2009).
- [12] <http://www.eia.doe.gov/cabs/Colombia/Coal.html>
- [13] http://www.dgmk.de/kohle/abstracts_venen7/Dongen_Kanaar.pdf
- [14] Lemmens B., Elslander H., Vanderreydt I., Peys K., Diels L., Oosterlinck M., Joos M. 'Assessment of plasma gasification of high caloric [sic] waste streams' Waste Management **27** 1562–1569 (2007).
- [15] Tang L., Huang H 'Biomass gasification using capacitively coupled RF plasma technology' Fuel **84** 2055–2063 (2005).
- [16] Wenner M. " 'Plasma turns garbage to gas' Scientific American, October 2008.
- [17] http://www.westinghouse-plasma.com/projects/projects_under_development.php
- [18] <http://www.epga.org/2002conference/Westinghouse.pdf>
- [19] <http://www.epga.org/2002conference/Westinghouse.pdf>

CAPITOLUL 7

DEȘEURI DE HIDROCARBURI

7.1. Introducere

Tehnologiile de incinerare, gazificare și piroliza – sunt utilizate pentru deșeurile solide. O parte din acestea pot fi aplicate și în cazul deșeurilor lichide. Atunci când este incinerat un solid, produsele de descompunere a gazelor și vaporilor sunt cele care ard: atunci când este incinerat un lichid, lichidul evaporat este cel care arde. Nu doar că aceleași idei se aplică, ci și aceleași tipuri de tehnologii, iar incinerarea deșeurilor lichide în pat fluidizat este destul de frecventă. În mod similar, gazificarea cu plasmă este aplicată cu succes în cazul uleiurilor lubrefiante pentru deșeuri [1].

Trebuie să se țină cont de faptul că este aproape imposibil să se impună o distincție între incinerarea solidă și cea lichidă, dat fiind faptul că în ambele cazuri, gazul sau vaporii ard pe aceleași principii. Metodele de eliminare a deșeurilor de hidrocarburi sunt aplicate în special la rafinării. Prelucrarea combustibilului greu de tip păcura/ulei oferă posibilitatea de a transforma un produs comercializabil din materialul rezidual greu. Lubrifianții și fluidele hidraulice sunt produse care în cele din urmă devin deșeuri de hidrocarburi. Pe lângă incinerare, cracarea este un procedeu foarte important al rafinării deșeurilor de hidrocarburi.

7.2. Incinerarea

Hidrocarburile lichide au valori calorice de aproximativ 40 MJ kg^{-1} . Ca și în cazul altor materiale pentru incinerare, se urmărește obținerea recuperării căldurii. Tabelul de mai jos este urmat de comentarii care oferă câteva exemple de ardere a uleiurilor uzate.

Tabelul 7.1.

Referință	Detalii
[2]	Incinerarea la scară mică a uleiului lubrifiant utilizat de la o centrală electrică.
[3]	Incineratoare portabile pentru utilizare în Alaska.
[4]	Arzătoarele de ulei într-o gamă de dimensiuni capabile să preia de la 5 până la ≈ 12 litri pe oră de ulei uzat. Au fost aplicate pentru deșeurile de hidrocarburi, inclusiv lichidul de transmisie și fluidul hidraulic.
[5]	Un incinerator pentru uleiuri uzate de la petroliere, performanță de aproximativ 350 kW.

[7]	La mijlocul anilor 1980, 8000 megatone de deșeuri de gudron provenite din fabricația de clorură de vinil au fost distruse prin incinerare anual direct în ocean prin instalații montate pe nave.
-----	--

Cazul [2] din primul rând al tabelului se referă la o locație îndepărtată din Orientul Mijlociu, suficientă pentru operațiunile de eliminare a petrolului. Referința [3] oferă unele valori care vor fi examinate mai jos.

Arzătorul din exemplul [3] funcționează între 0,33 și 0,92 galoane pe oră și se vor folosi informațiile pentru 0,65 galoane pe oră ($\approx 7 \times 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$). Livrarea termică este apoi:

$$7 \times 10^{-4} \text{ kg s}^{-1} \times 40 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1} = 28 \text{ kW}$$

Se obțin 60060 ora BTU⁻¹, care devine:

$$(60060 \text{ BTU oră}^{-1} / 3600 \text{ s oră}^{-1}) \times 252 \text{ cal BTU}^{-1} \times 4.2 \text{ J cal}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kW} \\ = 17,7 \text{ kW}$$

Rezultă astfel 63% din valoarea calculată, iar în cazul [3] se prezintă un "randament al arzătorului" de 66%.

Informațiile din exemplul [4] (al treilea rând al tabelului) pot fi, analizate cantitativ, iar aceste valori sunt:

Arzătorul de la mijlocul razei de acțiune din [4]

are nevoie de aproximativ 9 litri pe oră de combustibil,

care folosind o valoare de exemplu 900 kg m^{-3} pentru densitate echivalează cu:

$$9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 900 \text{ kg m}^{-3} / 3600 \text{ s} = 2,3 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$$

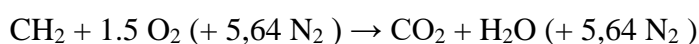
Iar, formula empirică a tuturor lichidelor de hidrocarburi grele se apropie de CH₂,

astfel încât cifra de $2,3 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ pentru rata de alimentare cu combustibil

devine:

$$2,3 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} / 0,014 \text{ kg mol}^{-1} = 0,16 \text{ mol s}^{-1}$$

Stoichiometria de ardere este:



și un mol de ulei uzat necesită 1,5 moli de aer sau 0,0432 kg pentru

ardere completă. Pe secundă necesitatea de aer este:

$$0,16 \times 1,5 \text{ mol} = 0,24 \text{ mol sau } (0,24 / 42) \text{ m}^3 = 0,0057 \text{ m}^3 \text{ sau } 0,2 \text{ ft}^3$$

Cunoașterea necesității de aer este importantă deoarece arzătorul nu se va baza pe contactul cu combustibilul natural, dar va avea o alimentare cu aer prin intermediul unui compresor.

Un exces de aer de aproximativ 20% este tipic. Livrarea termică va fi:

$$2,3 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \times 40 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1} = 80 \text{ kW}$$

și acest lucru este în concordanță cu informațiile furnizate în [4].

Arzătorul analizat poate utiliza și deșeuri de ulei de gătit. Aceasta va avea o valoare calorică de aproximativ 37 MJ kg^{-1} . Numai pentru un **arzător**, în cazul în care căldura eliberată este utilizată ca atare, există o interschimbabilitate a hidrocarburilor și uleiurile vegetale, iar acesta din urmă are avantajul neutralității carbonului.

Pentru utilizarea într-un motor, în care căldura este convertită, există mulți alți factori care trebuie luați în considerare. Aceștia includ vâscozitatea și dependența de temperatură și punctul de condensare. Un alt exemplu de luat în calcul este utilizarea reziduurilor grele de petrol pentru alimentarea motoarelor cu aprindere prin compresie. Uleiurile vegetale de asemenea pot, cu atenția acordată calității și posibilei modificări prin esterificare, pot fi utilizate drept combustibil pentru motoarele cu aprindere prin comprimare. Acest lucru se face pe scară largă, din ce în ce mai mult în întreaga lume.

O atenție deosebită trebuie acordată deșeurilor provenite de la tancurile petroliere. Repercusiuni grave sunt cele din timpul situației de urgență din Golful Mexic, când petrolul se scurge în cantități mari într-un puț de explorare. Deși aceste incidente sunt foarte grave, cea mai mare parte a contaminării cu petrol a mărilor și oceanelor nu se datorează unor astfel de incidente, ci operațiunilor, inclusiv curățarea cisternelor petroliere pentru a îndepărta materialele grele care s-au acumulat la bază.

Având în vedere că un super tanc deține de ordinul a 2 milioane de barili de țiței, astfel de deșeuri adunate în întreaga lume reprezintă o cantitate enormă. Tipul de instalație de ardere descrisă în [5] permite incinerarea acestor tipuri de deșeuri de hidrocarburi. Deșeurile pot fi transferate din rezervorul primar în care s-au acumulat în unul mai mic pentru a fi transferate în arzător. Referința [6] descrie o gamă de arzătoare pentru o astfel de utilizare cu performanțe de până la 1500 kW.

Ultimul rând din tabel se referă la incinerarea direct în zona oceanelor, care, desigur, implică un incinerator montat pe un vas. Nava este scoasă în mare înainte de operarea

incineratorului. Incinerarea în ocean a fost interzisă de Organizația Maritimă Interguvernamentală (OMI) în 1991 [8].

7.3. Piroliza și cracarea

O distincție precisă între piroliză și cracare ar fi arbitrară, dar este bine cunoscut faptul că acesta din urmă implică temperaturi mai ridicate și, foarte des, un catalizator. În ceea ce privește tratarea deșeurilor lichide, termenii utilizați sunt relativ sinonimi și în literatura de specialitate și în rapoarte

Un studiu în literatura destul de recentă [9] se referă la piroliza catalitică a uleiului lubrifiant utilizat care conținea cantități semnificative de funingine și de asemenea rășină și, prin urmare, a fost tratat mai întâi prin filtrare și centrifugare. Un efect al tratamentului prealabil a fost reducerea conținutului de sulf de la 7500 ppm la 1641 ppm. Un combustibil adecvat pentru motoarele cu aprindere prin comprimare trebuie să țină cont în primul rând de faptul că în interiorul vehiculului produsele cu conținut de sulf sunt foarte importante.

Referința [9] este un exemplu din Japonia, unde, în conformitate cu literatura de specialitate, conținutul maxim admisibil de sulf al motorinei a fost de 500 ppm. În acest caz s-au folosit trei temperaturi de piroliză: 200, 300 și 400 °C. La oricare dintre cele trei temperaturi, piroliza materialului pre-tratat timp de o oră pe un catalizator de fier / silice a redus conținutul de sulf cel puțin la jumătate.

Analiza produselor provenite din piroliză în prezența un catalizator a arătat că produsele trebuie să fie cuprinse în gama foarte largă de aproximativ C₅ până la C₂₅.

Uleiurile pre tratate în scopul îndepărtării sulfurii au dus la o proporție mai mare de produse cu greutate moleculară mai mică - până la aproximativ C₁₀ - comparativ cu uleiurile care nu au avut o astfel de pre-tratare. Din punctul de vedere al utilizării produselor, controlul procentului de carbon prin cataliză are clar potențialul de a îmbunătăți viabilitatea pe o scară mai mare. Dintre cele trei clase de produs de piroliză a cărbunelui - solid, lichid și gaz -, se estimează că tehnologia de co - pirolizare cu petrol poate să influențeze cel mai puternic partea lichidă.

În acest caz piroliza unui anumit tip de cărbune la 650°C a avut ca rezultat reducerea cu 15,6% din greutate pentru produs lichid și ulterior a crescut la 24,3% când la aceeași temperatură cărbunele a fost co-pirolizat cu ulei lubrifiant din deșeu. Nu numai cantitățile, dar și compozițiile produselor lichide diferă în funcție de existența inițială a uleiului lubrifiant din deșeuri. De exemplu, dacă produsele lichide din cărbune conțin fenoli cu randament major,

deșeurile provenite din co-piroliza cu ulei conțin fenoli cu un randament mult mai mic, ceea ce indică faptul că hidrocarburile din ulei acționează ca un agent de hidrogenare.

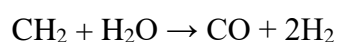
Ultimul exemplu [11] este axat pe modalitatea de obținere a combustibililor în intervalul de fierbere a benzinei din uleiurile lubrifiante pentru deșeuri. La temperaturi cuprinse între 475-625 K în prezența unui catalizator de alumină a fost obținut un produs denumit "benzină de deșeuri"[11] care a corespuns îndeaproape proprietăților benzinei comerciale locale. Comparația este rezumată în tabelul de mai jos.

Proprietate	"Benzină de petrol uzat"	Benzină comercială
Interval de fierbere / K	304-445	312-454
Conținutul de sulf/ greutate%	0.003	0,002
Valoarea calorifică / MJ kg ⁻¹	45.9	47,8
Viscozitatea cinematică / cSt	1.13	1.17
Cifra octanică	96	89
Punct de aprindere	245	249
Densitate / kg m ⁻³	732	735

7.4. Gazeificarea

Există o serie de variante de combustibil de uz general fabricat din hidrocarburi cu valoare scăzută, cum ar fi reziduuri grele și produse secundare de cracare [12]. În ultima perioadă se are în vedere nu hidrocarburi din prelucrare, ci hidrocarburi deja folosite, de exemplu ca lubrifianți care necesită eliminare.

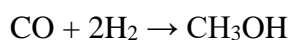
Așa cum se știe deja, la o bună aproximare orice material hidrocarbonat lichid poate fi luat pentru a se aproxima în formula empirică la CH₂. Prin urmare, gazeificarea cu abur are loc în funcție de:



gazul are o valoare calorică de aproximativ 12 MJ m⁻³ și poate fi utilizată atunci când este disponibilă o materie primă ieftină de hidrocarburi.

În prezent, interesul pentru gazeificarea gazelor reziduale este destul de limitat, deoarece, spre deosebire de gazeificarea biomasei, aceasta nu prezintă o reducere a cantității de carbon. Ca un exemplu de gazeificare a gazelor reziduale, se poate analiza modul în care uleiul uzat a fost gazeificat cu apă și oxigen la aproximativ 800°C [13]. Monitorizarea raportului H₂/CO a fost necesar la utilizarea finală a gazului în cazul în care sinteza chimică nu arde. S-a

obținut un gaz molar H₂:CO de 1,87. Atunci când este necesară obținerea unui gaz de sinteză și nu a unui combustibil, este destul de probabil ca produsul de sinteză să fie metanol, realizat conform:



7.5. Re-rafinare

În S.U.A. sunt eliminate zilnic circa 400 000 de litri de ulei de motor rezidual [14]. Pentru acesta și alte forme de hidrocarburi reziduale, re-rafinare este o opțiune. Un aspect relevant este faptul că rafinarea pentru prima dată, adică rafinarea petrolului, nu reduce foarte mult compoziția produselor petroliere.

Rafinarea este cel mai des întâlnit procedeu, iar conținutul tabelului este doar o selecție reprezentativă mică. Exemple de operații de rafinare sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Referință	Detalii
[15]	Rafinarea uleiului de lubrifiere folosit la o astfel de instalație în vestul SUA. Produse pentru vânzare a „ulei de bază ușor neutru”, „ulei de bază neutru de gamă medie”, „flux de asfalt” și „distilare finală ușoară”
[16]	Noua Zeelandă: rafinare a lubrifiantului vehiculului pentru a produce motorină. Reziduuri nevolatile utilizate la construcția drumurilor.
[17]	Evaluarea detaliată a potențialului de rafinare a petrolului în Japonia.
[18]	Wagga Wagga, Australia: o instalație care re-rafinează uleiul uzat. Produse destinate consumului de combustibil.
[19], [20]	Wichita KS: rafinare a uleiului de motor uzat, 12 milioane de galoane (≈ 0,3 milioane barili) anual.

Termenii din rândul 1 au nevoie de unele clarificări. „Uleiul de bază” este un material adecvat pentru utilizarea lubrifiantului, dar care necesită ajustarea proprietăților, inclusiv vâscozitatea, pentru a-l încadra în specificații pentru o astfel de utilizare. Această ajustare se realizează prin amestecare. Termenii „light” și „mid range” se referă la densitatea sau, echivalent. „Distilare finală ușoară” se află în gama de fierbere a motorinei. În categoria substanțelor „asflatene” fac parte cei mai grei compuși de hidrocarburi din țiței, având mase molare de până la aproximativ 1500 g. „Fluxul de asfalt” este utilizat pentru a dilua „asfaltenii” acolo unde există în materiale petroliere, diminuând influența lor restricționată asupra fluxului. În luarea în considerare a activității NZ (rândul doi), este bine de avut în vedere că Japonia are

foarte puține resurse de hidrocarburi, deci este necesară o creștere a utilizării hidrocarburilor. Rafinarea uleiului de lubrifiere folosit în NZ are loc de fapt de mai bine de jumătate de secol. În studiul detaliat referitor la Japonia în referință [17] au fost notate și o serie de concluzii.

Producția de combustibil din re-rafinare este viabilă comercial în Japonia. Specificațiile produselor de perfecționare pot fi controlate și realizate la fel ca produsele corespunzătoare din petrol. Pe de altă parte, colectarea de cantități mici de ulei pentru re-rafinare are o necesitate energetică și, se menționează în [17], vehiculele pe motorină pentru o astfel de colectare ar elibera suficient NOx pentru a suporta o sancțiune având în vedere existența de credite pentru astfel de poluanți [9].

Exemplul de la Wichita Kansas (ultimul rând) este unul important, totuși cantitatea de ulei pe care o prelucrează într-un an este absolut neglijabilă în comparație cu cantitatea de petrol brut pe care SUA o importă din țări precum Canada, Mexic și Venezuela într-o singură zi! Există beneficii de la perfecționarea petrolului, dar pentru a practica reducerea dependenței de importuri și astfel ar fi nevoie de proliferarea unor astfel de instalații într-o măsură destul de nerealistă.

Lumea în care trăim este dominată de problema disponibilității și a utilizării hidrocarburilor și niciun factor de decizie nu are o influență atât de puternică asupra economiei mondiale precum prețul petrolului. Când este ars petrolul, acesta este de fapt sfârșitul acestui tip de resursă: este convertit în dioxid de carbon (și astfel a contribuit la nivelurile de CO₂ din atmosferă, o problemă importantă în secolul XXI) și în vaporii de apă. Hidrocarburile care au utilizare nedistructivă au aceeași valoare calorică ca și produsele provenite din petrolul nou rafinat, iar potențialul de utilizare a combustibilului este evident. Aceste procese joacă un rolul important în perioada actuală când se caută soluții pentru cererea și oferta de hidrocarburi [9].

BIBLIOGRAFIE

- [1] Song GJ., Seo YC., Pudasainee D., Kim IT 'Characteristics of gas and oil residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil' Waste Management – in press.
- [2] <http://www.todaysure.com/projects.php>
- [3] Abegg F. 'Small-scale waste oil incinerators' The Northern Engineer **3** 30–34 (1980).
- [4] <http://www.inciner8uk.co.uk/myweb2/oilboilers.htm>
- [5] <http://kcmshanghai.en.made-in-china.com/product/KMdQIgZEaJaU/China-Waste-Oil-Incinerator.html>
- [6] <http://www.nauticexpo.com/boat-manufacturer/sludge-incinerator-20296.html>
- [7] 'Ocean incineration: its role in managing hazardous wastes' US Congress, Office of Technology Assessment (1986).
- [8] http://www.imo.org/dynamic/mainframe.asp?topic_id=1508
- [9] Bhaskar T., Uddin MA, Muto A., Sakata Y., Omura Y., Kimura K., Kawakami Y. 'Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts' Fuel **83** 9–15 (2004).
- [10] Lazaro MJ., Moliner R., Suelves I., Herod AA, Kandiyoti R. 'Characterisation of tars from the pyrolysis of waste lubricating oils with coal' Fuel **80** 179–194 (2001).
- [11] Demirbas A. 'Gasoline-like fuel from waste engine oil via the catalytic process' Energy Sources **A30** 1433–1441 (2008).
- [12] Jones JC 'Hydrocarbon Process Safety: A Text for Students and Professionals' Whittles Publishing, Caithness (2003).
- [13] de Filippis P., Borgianni C., Paolucci M., Pochetti F. 'Prediction of syngas quality for two-stage gasification of selected feedstocks' Waste Management **24** 633–639 (2004).
- [14] <http://www.synlube.com/usedoil.htm>
- [15] <http://www.evergreenoil.com/>
- [16] <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/energy/7B.pdf>
- [17] Nakaniwa C., Graedel TE 'Life cycle and matrix analysis for re-refined oil in Japan' International Journal of Life Cycle Assessment **7** 95–102 (2002).
- [18] <http://www.ascetriverina.com/?id=southernoilrefinerie>
- [19] <http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=can-oil-be-recycled>
- [20] <http://www.universallubes.com/index.php/perfproducts>