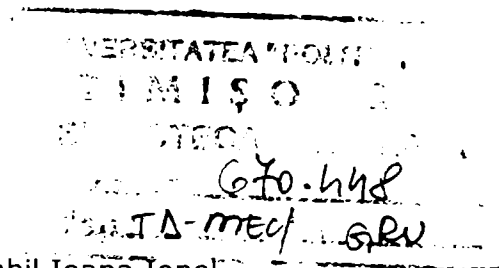


CONTRIBUȚII LA REDUCEREA CONCENTRAȚIEI EMISIILOR POLUANTE DE MERCUR PROVENITE DIN INCINERAREA DEȘEURILOR MUNICIPALE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE MECANICĂ
de către

Ing. Claudiu Ion Gruescu



Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.dr.ing.habil Ioana Ionel
prof.univ.dr. Adrian Chiriac
prof.univ.dr.ing. Tudor Prisecaru
conf.univ.dr.ing. Petru Negrea

Ziua susținerii tezei: 27.10.2006

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată în urma cercetărilor desfășurate pe parcursul activității mele ca și doctorand cu frecvență, în cadrul Catedrei de Termotehnică, Mașini Termice și Autovehicule Rutiere (TMTAR) a Facultății de Mecanică a Universității „Politehnica” din Timișoara, pe perioada noiembrie 2002 – octombrie 2006. Activitatea s-a desfășurat în cadrul Laboratorului de Analize de Combustibili și Investigații Ecologice din Centrul de Cercetare pentru Mașini și Echipamente Termice, Transporturi și Combaterea Poluării.

Tematica abordată este inspirată și parte a consorțiului Proiectului European de cercetare UPSWING (Unification of Power Plant and Solid Waste Incinerator on the Grate), la care și UPT a fost partener pe perioada 01.01.2003 - 31.12.2005, sub coordonarea generală a Institutului IVD (Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen) de la Universitatea Stuttgart, Germania. Pe această cale adresez calde mulțumiri tuturor membrilor consorțiului, care mi-au oferit suport de nivel științific ridicat de cercetare și surse de documentare.

Mulțumesc doamnei prof. dr. ing. habil Ioana IONEL, care, în calitate de conducător de doctorat și coordonator al laboratorului și proiectului internațional, mi-a oferit cu generozitate și profesionalism sprijin și condițiile optime pentru a finaliza lucrarea, de asemenea pentru coordonarea competentă și îndrumarea deosebită, care mi-au fost imbold, sprijin științific și moral.

Curajul abordării unei teme noi, devotamentul față de activitatea de cercetare și puterea de a o finaliza mi-au fost susținute și inspirate și de colegii de laborator. Pe această cale îmi exprim recunoștința și îi asigur, la rândul meu, de sprijin. Aduc mulțumire și distinsului colectiv al Catedrei TMTAR, în cadrul căruia m-am format. De menționat este și conducerea Facultății de Mecanică, reprezentată de persoana domnului decan prof. dr. ing. Nicolae NEGUJ, președintele comisiei de doctorat.

Se cuvine să menționez cu recunoștință suportul financiar prin bursa doctorală acordată de CNCSIS (Bursă tip Bd, Cod 176 / 2003), cu tema „Contribuții la determinarea calității arderii deșeurilor și metode de reducere a concentrațiilor emisiilor poluante”, pe perioada 2003 – 2006.

Mulțumiri deosebite se cuvin și domnului prof. dr. ing. Corneliu UNGUREANU, care mi-a oferit sprijin și îndrumare ori de câte ori am avut nevoie. Pentru realizarea practică a instalațiilor experimentale mă simt dator să menționez sprijinul contractual oferit de firma SC SAVPROD SRL București, personal al domnului ing. Alexandru SAVU. Nu în ultimul rând, menționez cu recunoștință numele celor trei referenți științifici prof. dr. ing. Adrian CHRIAC de la Universitatea de Vest din Timișoara, prof. dr. ing. Tudor PRISECARU de la Universitatea Politehnica din București și conf. dr. ing. Petru NEGREA de la Universitatea Politehnica Timișoara. Domniile lor mi-au revizuit lucrarea cu atenție și competență și mi-au oferit astfel șansa de a o perfecționa. Le rămân profund recunoscător.

Timișoara, octombrie 2006

ing. Claudiu Ion GRUESCU

Cu deosebit respect aduc mulțumiri celor care m-au sprijinit pe parcursul elaborării acestei lucrări:

- Conducerii Laboratorului de combustibili și investigații ecologice al Facultății de Mecanică Timișoara pentru baza materială, informațională și experimentală pusă la dispoziție cu generozitate de doamna prof. dr. ing. Ioana IONEL și de asemenea membrilor colectivului TMTAR;
- Ministerului Educației Naționale – Consiliului Național al Cercetării Științifice din Învățământul Superior pentru suportul financiar acordat pentru desfășurarea în bune condiții a acestui proiect;
- Membrilor din consorțiul proiectului UPSWING pentru suportul științific neprecupețit;
- Tuturor colaboratorilor direcți pentru sprijinul acordat,
- Familiei și prietenilor mei.

Gruescu, Claudiu Ion

Contribuții la reducerea concentrației emisiilor poluante de mercur provenite din incinerarea deșeurilor municipale

Teze de doctorat ale UPT, Seria 9, Nr. 1, Editura Politehnica, 2006, 184 pagini, 84 figuri, 63 tabele.

ISSN:1842-4937

Cuvinte cheie:

Efectul poluator al mercurului, deșeuri municipale, incineratoare ecologice de deșeuri, instalație și metode de reținere a mercurului din gaze de ardere, scrubăr umed pentru epurarea gazelor, conceptul UPSWING de unificare a incineratorului de deșeuri cu centrală pe combustibil fosil, optimizarea procesului de epurare umedă

Rezumat:

Lucrarea abordează interdisciplinar o cercetare legată de epurarea gazelor de ardere, prin preluarea de metode de lucru specifice din domeniul mecanic, chimic și al prelucrării datelor. Se descrie stadiul actual al cunoașterii în domeniul epurării gazelor de ardere de la incineratoarele de deșeuri solide municipale și se conturează aspectele majore care afectează calitatea mediului ambiant. Ca și soluție de protejare se descrie un concept nou de unificare a unui incinerator cu o centrală funcționând pe cărbune, aspectul major fiind legat de reținerea mercurului din gazele de ardere dezvoltate de incinerator. În acest sens s-au proiectat și s-au experimentat comparativ o instalație și mai multe metode de reținere a componentelor de mercur. Tehnicilor de măsurare a acestei specii și a compușilor săi precum și a celorlanți poluanți li s-a acordat o atenție deosebită. S-a reușit identificarea unor condiții optime și a unei rețete complexe și ieftine de epurare simultană a gazelor de ardere specifice incineratoarelor de deșeuri municipale solide.

Cuprins

1. Introducere în tematica lucrării	12
1.1. Legislația globală și regională privind specia mercur	15
1.1.1. Legislații și acorduri internaționale.....	16
1.1.2. Legislații naționale și planuri de acțiune în diferite țări	16
1.2. Deșeuri municipale și asimilabile acestei categorii	18
1.2.1. Deșeuri biodegradabile.....	21
1.2.2. Valorificarea deșeurilor municipale.....	23
1.2.3. Tratarea deșeurilor municipale	25
1.2.4. Incinerarea deșeurilor municipale	25
1.3. Depozite de deșeuri	25
1.3.1. Depozite de deșeuri municipale	26
1.3.2. Depozite de deșeuri industriale	27
1.3.3. Impactul depozitelor de deșeuri industriale și urbane asupra mediului.....	28
1.3.4. Inițiative adoptate pentru reducerea impactului deșeurilor asupra mediului	31
1.4. Tendințe privind generarea deșeurilor în România	32
1.4.1. Prognoza privind generarea deșeurilor municipale	33
1.4.2. Prognoza generării deșeurilor de producție	36
1.5. Îmbunătățirea calității managementului deșeurilor	36
1.6. Scopul temei de cercetare	38
2. Stadiul actual al cunoașterii în domeniul incinerării deșeurilor	40
2.1. Calitatea deșeurilor	40
2.1.1. Caracteristici principale	40
2.1.1.1. Masa specifică a deșeurilor	40
2.1.1.2. Umiditatea deșeurilor.....	42
2.1.1.3. Puterea calorifică a deșeurilor	42
2.1.1.4. Raportul carbon / azot (C/N).....	44
2.1.2. Evaluarea producției de deșeuri.....	44
2.1.3. Compoziția deșeurilor menajere	46
2.1.3.1. Analiza imediată și elementară a deșeurilor	48
2.1.3.2. Conținutul în metale grele	50
2.2. Principalele noxe provenite din incinerarea deșeurilor	55
2.2.1. Poluarea prin oxidul de carbon	56
2.2.1.1. Condițiile producerii oxidului de carbon și acțiunea asupra omului	56
2.2.2. Poluarea prin oxizii de sulf.....	58
2.2.2.1. Anhidrida sulfuroasă SO ₂	58
2.2.2.2. Anhidrida sulfurică SO ₃	59
2.2.2.3. Coroziunea sulfurică	61
2.2.3. Poluarea prin oxizii de azot.....	61
2.2.3.1. Aspecte generale.....	61
2.2.3.2. Mecanismele formării NO _x	63
2.2.4. Poluarea prin particule solide	64
2.2.4.1. Aspecte specifice.....	64
2.2.4.2. Mecanismele formării particule fine de funingine.....	65
2.2.4.3. Mecanismul formării particule solide cu dimensiuni relativ mari	66
2.2.5. Dioxinele și furanii	66
2.2.5.1. Mecanismul formării dioxinelor și furanilor	67
2.3. Mercurul și compușii săi	69
2.3.1. Comportarea mercurului în instalațiile de ardere	69
2.3.2. Sursele mercurului	70
2.3.2.1. Efecte toxice și impactul mercurului asupra mediului ambiant	71
2.3.3. Emisii globale și regionale de mercur	72
2.4. Incineratoare de deșeuri	75
2.4.1. Scheme clasice ale incineratoarelor	75
2.4.1.1. Incineratoare cu grătar având mișcare de translație.....	76
2.4.1.2. Incineratoare cu grătare mișcate continuu	79

2.4.1.3. Incineratoare cu sectoare basculante	80
2.4.1.4. Incineratoare rotative	80
2.4.1.5. Incineratoare mixte	81
2.4.2. Incineratoare cu ardere în strat fluidizat.....	82
2.4.2.1. Incineratoare cu ardere în strat fluidizat staționar.....	83
2.4.2.2. Incineratoare cu ardere în strat fluidizat circulant	84
2.5. Absorbția chimică în coloanele cu umplutură.....	85
2.5.1. Bilanțul de materiale al coloanei.....	85
2.5.2. Procedeu simplificat de calcul pentru amestecuri gazoase diluate.....	88
2.5.3. Debitul minim de absorbant.....	89
2.5.4. Influența căldurii asupra absorbției.....	90
3. Contribuții teoretice la tematica de cercetare și realizări practice.....	92
3.1. Prezentarea conceptului UPSWING	94
3.1.1. Cuplarea unui incinerator de deșeuri la o termocentrală	97
3.1.1.1. Combustia satelit	98
3.1.1.2. Cuplarea pe partea de abur	98
3.1.1.3. Cuplarea celor două sisteme de epurare a gazelor de ardere.....	98
3.1.1.4. Conceptul UPSWING	98
3.2. Concepția, proiectarea și execuția standului de laborator.....	99
3.2.1. Obiectivele propuse	99
3.2.2. Schema constructivă adoptată	100
3.2.3. Focarul.....	103
3.2.3.1. Calculul arderii	104
3.2.3.2. Dimensionarea focarului	105
3.2.4. Răcitorul	106
3.2.4.1. Dimensionarea răcitorului.....	107
3.2.5. Dozarea poluanților chimici.....	108
3.2.5.1. Mercurul.....	108
3.2.5.2. Acidul clorhidric.....	109
3.2.5.3. Dioxidul de sulf	109
3.2.5.4. Oxizii de azot	109
3.2.6. Chimismul procesului de epurare a gazelor de ardere	110
3.2.7. Reținerea poluanților chimici din gazele de ardere	112
3.2.8. Componentele instalației experimentale	113
3.2.8.1. Focarul.....	114
3.2.8.2. Răcitorul	115
3.2.8.3. Sisteme de epurare a gazelor de ardere	117
3.2.8.4. Cadrul metalic.....	120
3.2.8.5. Izolația instalației	121
3.2.9. Echipamente de măsură și control și dispozitive anexe.....	122
3.2.9.1. Determinarea concentrațiilor poluanților gazoși din gazele de ardere.....	122
3.2.9.2. Determinarea conținutului de praf din gazele de ardere.....	126
3.2.9.3. Pompa dozatoare MCP 404B	127
3.2.9.4. pH-metrul digital HI 991000	128
3.2.10. Metode de măsurare a emisiilor de mercur	129
3.2.11. Analizoare de mercur	130
3.2.11.1. Analizorul de mercur prin fotometrie în ultraviolet.....	130
3.2.11.2. Analizorul de mercur prin metoda cromatografică (GC-MIP-AES)	132
3.2.11.3. Măsurarea mercurului cu dispozitivul Hg Monitor 3000	133
3.2.12. Punerea în funcțiune a instalației și teste preliminare	135
4. Contribuții experimentale și rezultate.....	137
4.1. Aspecte generale.....	137
4.2. Cercetări privind reținerea compușilor de mercur cu cărbune activ	139
4.3. Cercetări privind reținerea compușilor de mercur folosind inele de tip Raschig	140
4.4. Experimente legate de generarea oxizilor de sulf.....	141
4.5. Experimente legate de reținerea compușilor de mercur în scrubare.....	142
4.5.1. Experimente realizate cu un scrubăr de sticlă cu barbotare	142
4.5.2. Experimente realizate cu un scrubăr metalic cu barbotare	144

4.5.3. Experimente realizate cu un scrubăr metalic cu barbotare, folosind sulf coloidal în suspensie	146
4.5.4. Experimente realizate cu un scrubăr metalic cu pulverizare	148
4.5.5. Experimente realizate cu scrubărul metalic cu pulverizare și cărbune activ uscat	150
4.5.6. Experimente realizate cu scrubărul metalic cu pulverizare și cărbune activ umed	151
4.5.7. Experimente realizate prin folosirea celor două scrubăre metalice înseriate.....	154
4.5.8. Experimente privind influența temperaturii lichidului de epurare asupra reținerii compușilor de mercur, folosind cele două scrubăre înseriate	157
4.5.8.1. Experimentări folosind lichid de epurare la o temperatură de 60 °C	158
4.5.8.2. Experimentări folosind lichid de epurare la o temperatură de 70 °C	160
4.5.8.3. Experimentări folosind lichid de epurare la o temperatură de 80 °C	162
4.5.9. Experimente privind influența concentrației peroxidului de hidrogen asupra reținerii compușilor de mercur, folosind cele două scrubăre înseriate.....	164
4.5.9.1. Experimentări privind reținerea compușilor de mercur folosind lichid de epurare la 70 °C și concentrația H ₂ O ₂ de 1,5 mg/ml.....	164
4.5.9.2. Experimentări privind reținerea compușilor de mercur folosind lichid de epurare la 70 °C și concentrația H ₂ O ₂ de 0,5 mg/ml.....	166
5. Concluzii generale	169
5.1. Concluzii privind investigațiile experimentale referitoare la reținerea mercurului din gazele de ardere.....	169
5.1.1. Experimente privind determinarea influenței metodei de epurare	170
5.1.2. Experimente privind influența temperaturii în procesul de reținere.....	172
5.1.3. Experimente privind influența concentrației apei oxigenate în proces	173
5.2. Concluzii privind contribuțiile personale.....	175
5.2.1. Contribuții teoretice	175
5.2.2. Contribuții experimentale	175
5.2.3. Contribuții privind aplicabilitatea cercetării și perspectivele.....	176
Bibliografie.....	177
Anexa 1. Limitele emisiilor poluante la incinerarea deșeurilor municipale în România – HG nr. 128 din 06.03.2002.....	183

Lista figurilor

- Figura 1.1. Punct de colectare a deșeurilor menajere
Figura 1.2. Depozit de deșeuri municipale
Figura 1.3. Colectarea separată a deșeurilor municipale
Figura 1.4. Exemplu de stație de sortare
Figura 1.5. Depozit de deșeuri municipale
Figura 1.6. Depozit de deșeuri municipale ce va trebui închis
Figura 1.7. Depozit de zgură și cenușă
Figura 1.8. Scurgeri de pe versanții depozitelor de deșeuri
Figura 1.9. Impactul asupra mediului a unui depozit de deșeuri
Figura 1.10. Populația care beneficiază de servicii pentru colectarea deșeurilor municipale
Figura 1.11. Reciclarea maselor plastice, a hârtiei și a metalelor
Figura 2.1. Structura chimică și numerotarea dioxinelor și furanilor
Figura 2.2. Incineratorul Steinmuller
Figura 2.3. Schema de principiu a grătarului în cascadă
Figura 2.4. Schema de principiu a grătarului în cascadă
Figura 2.5. Incineratorul Martin
Figura 2.6. Incineratorul Van Roll
Figura 2.7. Incineratorul Riley
Figura 2.8. Incineratorul Esslingen
Figura 2.9. Incineratorul Commentry
Figura 2.10. Incineratorul Lillers
Figura 2.11. Incineratorul Volund
Figura 2.12. Schema unui focar cu ardere în strat fluidizat staționar
Figura 2.13. Schema unui focar cu ardere în strat fluidizat staționar
Figura 2.14. Coloana de absorbție cu circulație în contracurent a fazelor
Figura 2.15. Linia de operație și curba de echilibru pentru o coloană de absorbție în contracurent
Figura 2.16. Diagrama curbei de echilibru și liniei de operație
Figura 2.17. Efectul temperaturii asupra curbei de echilibru
Figura 3.1. Posibilități de cuplare a unui incinerator de deșeuri la o centrală termică
Figura 3.2. Conceptul UPSWING
Figura 3.3. Schema instalației de laborator
Figura 3.4. Instalația de laborator, pompa dozatoare și dispozitivul de măsurare a emisiilor de mercur
Figura 3.5. Instalația experimentală de laborator
Figura 3.6. Focarul - vedere și schiță
Figura 3.7. Răcitorul - vedere și schiță
Figura 3.8. Corpul răcitor și conul de distribuție - vedere și secțiune frontală
Figura 3.9. Reactor din sticlă cu barbotare - vedere și schiță
Figura 3.10. Reactor cu injecție de lichid pentru neutralizare
Figura 3.11. Scrubăr metalic cu barbotare a gazelor de ardere
Figura 3.12. Scrubăr metalic cu pulverizare a gazelor de ardere
Figura 3.13. Cadrul metalic pe care este fixată instalația
Figura 3.14. Izolația instalației
Figura 3.15. Analizorul TESTO 350 XL: a) unitatea de analiză, b) unitatea de comandă
Figura 3.16. Sonda de prelevare a gazelor
Figura 3.17. Schema simplificată a senzorului cu doi electrozi (pentru O₂)
Figura 3.18. Schema senzorului cu trei electrozi
Figura 3.19. Schema logică a înlănțuirii procedurilor pentru determinarea conținutului de pulberi din gazele de ardere
Figura 3.20. Schema de montaj STROHLEIN
Figura 3.21. Pompa dozatoare - foto și vedere funcțională
Figura 3.22. pH-metrul digital HI 991000
Figura 3.23. Analizorul de mercur funcționând prin absorbție în UV

- Figura 3.24. Schema funcțional constructivă a sistemului GC-MIP-AES
- Figura 3.25. Vedere funcțională a analizorului Hg Monitor 3000
- Figura 3.26. Analizorul Hg Monitor 3000 - panoul frontal
- Figura 3.27. Schema de principiu a analizorului Hg Monitor 3000
- Figura 4.1. Instalația experimentală de laborator - prezentare schematică
- Figura 4.2. Analiza comparativă a eficienței scrubării în cele două cazuri: fără încălzire suplimentară, respectiv cu încălzire suplimentară a lichidului de epurare de la 52 °C la 62 °C
- Figura 4.3. Analiza comparativă a eficienței scrubării în cele două cazuri: fără încălzire suplimentară, respectiv cu încălzire suplimentară a lichidului de epurare de la 56 °C la 75 °C
- Figura 4.4. Scrubărul metalic cu barbotare a gazelor de ardere, folosind sulf coloidal în suspensie
- Figura 4.5. Analiza comparativă a eficienței scrubării în cele două cazuri: fără a folosi sulf coloidal, respectiv cu folosirea sulfului coloidal în lichidul de epurare, la o temperatură constantă de 75 °C
- Figura 4.6. Analiza comparativă a eficienței scrubării în cele două cazuri: fără a folosi adaos de apă oxigenată, respectiv cu folosirea apei oxigenate în lichidul de epurare
- Figura 4.7. Scrubărul metalic cu pulverizare a gazelor de ardere folosind cărbune activ
- Figura 4.8. Schema constructivă a scrubării metalic cu pulverizare a gazelor de ardere
- Figura 4.9. Analiza comparativă a eficienței scrubării în cele două cazuri: coloana de cărbune activ uscată, respectiv coloana de cărbune activ umedă
- Figura 4.10. Vedere de ansamblu a instalației de epurare a gazelor de ardere în cazul celor două scrubări înseriate
- Figura 4.11. Schemă evidențind combinația celor două scrubări și folosirea coloanei cu schimbători de ioni
- Figura 4.12. Combinația celor două scrubări înseriate
- Figura 4.13. Analiza comparativă a eficienței scrubărilor în cele două cazuri: fără a folosi adaos de apă oxigenată, respectiv cu folosirea apei oxigenate în lichidul de epurare
- Figura 4.14. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 60 °C a lichidului din scrubărul cu barbotare
- Figura 4.15. Evoluția concentrațiilor de SO₂ în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 60 °C a lichidului din scrubărul cu barbotare
- Figura 4.16. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 70 °C a lichidului din scrubărul cu barbotare
- Figura 4.17. Evoluția concentrațiilor de SO₂ în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 70 °C a lichidului din scrubărul cu barbotare
- Figura 4.18. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 80 °C a lichidului din scrubărul cu barbotare
- Figura 4.19. Evoluția concentrațiilor de SO₂ în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 80 °C a lichidului din scrubărul cu barbotare
- Figura 4.20. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o concentrație H₂O₂ de 1,5 mg/ml
- Figura 4.21. Evoluția concentrațiilor de SO₂ în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o concentrație H₂O₂ de 1,5 mg/ml
- Figura 4.22. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o concentrație H₂O₂ de 0,5 mg/ml
- Figura 4.23. Evoluția concentrațiilor de SO₂ în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o concentrație H₂O₂ de 0,5 mg/ml
- Figura 5.1. Analiză comparativă a eficienței de reținere a compușilor de mercur din gazele de ardere funcție de metoda utilizată, temperatura de proces și concentrația substanței active
- Figura 5.2. Analiza comparativă a eficienței reținerii compușilor de mercur în funcție de temperatura lichidului de epurare
- Figura 5.3. Analiza comparativă a eficienței reținerii dioxidului de sulf în funcție de temperatura lichidului de epurare
- Figura 5.4. Analiza comparativă a eficienței reținerii compușilor de mercur în funcție de concentrația H₂O₂
- Figura 5.5. Analiza comparativă a eficienței reținerii dioxidului de sulf în funcție de concentrația apei oxigenate
- Figura 5.6. Evoluția temperaturii și a poluanților din gazele de ardere în sistemul de epurare

Lista tabelelor

- Tabelul 1.1. Norme și legislații naționale
Tabelul 1.2. Lista indicatorilor, conform domeniilor tematice
Tabelul 1.3. Deșeurii municipale generate și colectate în anul 2003
Tabelul 1.4. Compoziția procentuală medie pe constituenți a deșeurii menajere (populație) în anul 2003
Tabelul 1.5. Indicatori de generare a deșeurilor municipale
Tabelul 1.6. Depozite de deșeurii care se vor conforma cerințelor Directivei 1999/31/CE
Tabelul 1.7. Depozite de deșeurii conforme cu Directiva 1999/31/CE
Tabelul 1.8. Dinamica generării deșeurilor municipale pentru mediu urban dens
Tabelul 1.9. Dinamica generării deșeurilor municipale pentru mediu urban
Tabelul 1.10. Dinamica generării deșeurilor municipale pentru mediu rural
Tabelul 1.11. Procent de colectare a deșeurilor realizat și estimat
- Tabelul 2.1. Masa specifică medie a deșeurilor menajere din diferite țări
Tabelul 2.2. Masa specifică medie a principalelor componente ale deșeurilor menajere
Tabelul 2.3. Puterea calorică inferioară a componentelor deșeurilor menajere
Tabelul 2.4. Compoziția medie a deșeurilor menajere în România
Tabelul 2.5. Compoziția medie a deșeurilor menajere din principalele țări industrializate (%)
Tabelul 2.6. Analiza imediată a deșeurilor menajere, % masice
Tabelul 2.7. Analiza elementară a deșeurilor menajere, % masice
Tabelul 2.8. Analiza elementară a materialelor plastice, % masice
Tabelul 2.9. Analiza elementară a deșeurilor menajere din România
Tabelul 2.10. Originea metalelor grele în deșeurile menajere
Tabelul 2.11. Conținutul în metale grele al deșeurilor menajere din România
Tabelul 2.12. Conținutul în metale grele a deșeurilor menajere din Franța
Tabelul 2.13. Distribuția elementelor ce determină gaze acide în emisiile produse de incinerarea deșeurilor menajere, în % masice
Tabelul 2.14. Conținutul de metale grele în deșeurile menajere din Franța [mg/kg]
Tabelul 2.15. Pondere metalelor grele corespunzătoare deșeurilor menajere în Franța
Tabelul 2.16. Conținutul în metale grele a deșeurilor menajere în România
Tabelul 2.17. Denumirea diferitelor clase de dioxine și furani
Tabelul 2.18. Toxicitatea echivalentă (factori TE) folosită de diferite agenții internaționale
Tabelul 2.19. Concentrațiile de mercur în combustibili
Tabelul 2.20. Factori de emisie pentru estimarea emisiilor de mercur, g Hg/t
Tabelul 2.21. Estimări ale emisiilor de mercur
- Tabelul 3.1. Lista participanților în cadrul proiectului UPSWING
Tabelul 3.2. Compoziția gazelor de ardere generate în instalația experimentală
Tabelul 3.3. Compoziția gazului natural folosit în instalația experimentală
Tabelul 3.4. Volumul și compoziția gazelor umede rezultate la arderea metanului la diferiți coeficienți de exces de aer
Tabelul 3.5. Volumul și compoziția gazelor anhidre rezultate la arderea metanului la diferiți coeficienți de exces de aer
Tabelul 3.6. Entalpia specifică a gazelor de ardere
Tabelul 3.7. Debitul de apă introduse o dată cu dozarea poluanților
Tabelul 3.8. Debitul ce se pot obține în funcție de diametrele tuburi de dozare
- Tabelul 4.1. Centralizator al măsurătorilor efectuate - experimentări privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de sticlă cu barbotare la o temperatură a lichidului de epurare de 52 °C
Tabelul 4.2. Centralizator al măsurătorilor efectuate - experimentări privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de sticlă cu barbotare la o temperatură a lichidului de epurare de 62 °C

Tabelul 4.3. Centralizator al măsurătorilor efectuate – experimentări privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de inox cu barbotare la o temperatură a lichidului de epurare de 56 °C

Tabelul 4.4. Centralizator al măsurătorilor efectuate – experimentări privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de inox cu barbotare la o temperatură a lichidului de epurare de 75 °C

Tabelul 4.5. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de inox cu barbotare și lichid de epurare cu sulf coloidal la o temperatură a lichidului de epurare de circa 75 °C

Tabelul 4.6. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de inox cu pulverizare

Tabelul 4.7. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur utilizând scrubărul de inox cu pulverizare și folosind adaos de apă oxigenată

Tabelul 4.8. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur utilizând scrubărul de inox cu pulverizare prevăzut cu o coloană de cărbune activ

Tabelul 4.9. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur utilizând scrubărul de inox cu pulverizare prevăzut cu o coloană de cărbune activ și apă oxigenată în soluția de spălare

Tabelul 4.10. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, lichidul de epurare fiind fără apă oxigenată

Tabelul 4.11. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, lichidul de epurare conținând apă oxigenată

Tabelul 4.12. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 60 °C

Tabelul 4.13. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, folosind agent de epurare la 60 °C

Tabelul 4.14. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 70 °C

Tabelul 4.15. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, folosind agent de epurare la 70 °C

Tabelul 4.16. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 80 °C

Tabelul 4.17. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, folosind agent de epurare la 80 °C

Tabelul 4.18. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați funcție de temperatura lichidului de epurare

Tabelul 4.19. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 70 °C și concentrația H_2O_2 de 1,5 mg/ml

Tabelul 4.20. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, concentrația H_2O_2 fiind de 1,5 mg/ml

Tabelul 4.21. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 70 °C și concentrația H_2O_2 de 0,5 mg/ml

Tabelul 4.22. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, concentrația H_2O_2 fiind de 0,5 mg/ml

Tabelul 4.23. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați funcție de concentrația H_2O_2

1. Introducere în tematica lucrării

Tendința de creștere a dimensiunii sistemelor socio-economice ca urmare a procesului de urbanizare este însoțită și în România de deteriorarea globală a sistemelor ecologice naturale, în directă corelare cu reducerea resurselor materiale și energetice. De aceea, pentru continuarea evoluției socio-economice sunt necesare strategii noi, bazate pe principiile dezvoltării durabile.

Conferința Națiunilor Unite pentru Mediu și Dezvoltare (UNCED), care a avut loc la Rio de Janeiro în iunie 1992, a arătat că nu se mai pot concepe separat noțiunile de mediu și dezvoltare economică și respectiv socială ca domenii izolate și că singura cale spre progres economic pe termen lung este aplicarea principiilor de protecție a mediului.

Problema cheie a dezvoltării durabile o constituie menținerea echilibrului între două aspirații umane:

- necesitatea continuării dezvoltării economice și sociale,
- protecția și îmbunătățirea stării mediului,

ca singura cale pentru bunăstarea atât a generațiilor prezente, cât și a celor viitoare.

Au fost promulgate legi specifice pentru limitarea emisiilor de noxe în diverse domenii de activitate. În România există încercări sporadice de limitare a efectelor nocive ale deșeurilor urbane (municipale), deși legislativ sectorul este bine controlat.

Una dintre cele mai acute probleme legate de protecția mediului este reprezentată de generarea deșeurilor în cantități mari și gestionarea necorespunzătoare a acestora. Deșeurile sunt substanțe rezultate în urma unor procese biologice sau tehnologice, care nu mai pot fi folosite ca atare, pe care deținătorul le înlătură sau are intenția sau obligația de a le înlătura. De regulă, deșeurile reprezintă ultima etapă din ciclul de viață al unui produs. Ciclul de viață al produsului reprezintă perioada cuprinsă între data de fabricație a produsului și data la care acesta devine deșeu [1].

Dezvoltarea economică din ultimii ani, creșterea producției și a consumului, dar și existența tehnologiilor și a instalațiilor deja învechite din industrie, care consumă energie și materiale în exces, au condus, anual, la generarea de cantități mari de deșeuri. Managementul necorespunzător al deșeurilor conduce la numeroase cazuri de contaminare a solului și a apelor subterane și de suprafață, dar și a aerului, amenințând totodată și sănătatea populației și în general destabilizând echilibrul natural al ecosistemelor.

Managementul modern al deșeurilor pune accent pe tratarea și eliminarea deșeurilor ce nu pot fi reciclate în mod sigur pentru mediu. Acest management presupune un sistem integrat cu mai multe resurse bazat pe separarea sursei și segregare, urmată de prelucrare, reciclare, utilizarea energiei sau tratării, aplicând diferite tehnologii [24]. Este foarte important să se dispună de date sigure referitoare la calitatea și cantitatea deșeurilor pentru a alege tehnicile corecte de valorificare pentru anumite deșeuri.

Una din cerințele pentru dezvoltarea durabilă este gestionarea corectă a deșeurilor, care - prin natura lor - reprezintă o sursă de poluare, dar și o resursă de materii prime secundare.

Strategiile la nivel european recomandă următoarea ierarhizare a acțiunilor de gestionare a deșeurilor [24]:

- prevenirea apariției deșeurilor,
- tratarea deșeurilor,
- reciclarea și reutilizarea,
- optimizarea metodelor de eliminare finală.

Aceasta ierarhie este adoptată și în Strategia Națională de Gestionare a Deșeurilor, iar Planul de Acțiune elaborat pentru implementarea sa trasează liniile generale de realizare a obiectivelor impuse de legislația europeană în domeniu, pe care România trebuie să le atingă după aderarea sa la Uniunea Europeană.

În prezent, în România funcționează un sistem de gestionare a deșeurilor bazat pe colectare neselectivă și eliminare prin depozitare. România este conștientă de faptul că trebuie să atingă țintele stabilite prin Aquis-ul Comunitar și în acest scop trebuie să introducă tehnici și tehnologii noi pentru gestionarea deșeurilor.

Neavând cunoștințele și experiența necesară pentru a integra astfel de tehnologii la nivel național, România își propune - într-o prima etapă - să realizeze instalații demonstrative care vor servi la evaluarea metodelor de gestionare a deșeurilor considerate optime. Aceste instalații demonstrative servesc la obținerea de informații referitoare la optimizarea parametrilor tehnico-economici reali, și referitoare la experiența de realizare-exploatare, precum și pentru informarea populației, respectiv obținerea acceptului acesteia.

Prevenirea generării de deșeurii sau minimizarea trebuie planificată în strânsă corelare cu gospodărirea resurselor și produselor. Prevenirea apariției deșeurilor și generarea deșeurilor depind de diferiți factori precum: activitățile economice, modelul de producție și consum, modificările demografice, inovațiile tehnologice, la un moment dat, diferențiat funcție de nivelul de cultură, civilizație, tradiții și potențialul economic al societății în cauză.

Domeniul țintă pentru prevenirea apariției deșeurilor trebuie să fie industria producătoare. Există o cerință evidentă de îmbunătățire a cunoștințelor în ceea ce privește prevenirea generării deșeurilor în cadrul tehnologiilor de producție folosite. Respectarea cerințelor directivei privind Prevenirea și Controlul Integrat al Poluării (IPPC), preluată prin Ordonanța de Urgență a Guvernului nr. 34/2002, trebuie să devină prioritară și să fie implementată de agenții industriali, date fiind beneficiile, atât ecologice, cât și economice ale prevenirii producerii deșeurilor [22].

În ierarhia opțiunilor de gestionare recuperarea deșeurilor reprezintă o prioritate aflată înaintea eliminării prin depozitare. În ceea ce privește deșeurile municipale, politica României trebuie să se concentreze asupra deșeurilor de ambalaje, de hârtie, deșeurilor biodegradabile și asupra deșeurilor din construcții și demolări. În ceea ce privește bunurile de consum, reciclarea și recuperarea se vor orienta asupra deșeurilor de anvelope uzate, baterii, echipamente electrice și electronice și vehicule uzate.

Este bine cunoscut că recuperarea și reciclarea vor fi un succes numai dacă materialele colectate și sortate vor fi, în final, utilizate în cadrul ramurilor industriale specifice. De aceea, tehnologiile de producție din industria de sticlă, metal, hârtie / carton, plastic și altele trebuie adaptate pentru utilizarea acestor materiale. În viitor se preconizează adoptarea unor programe economice speciale pentru a motiva industriile să se implice în procesul de reciclare.

Deșeurile biodegradabile reprezintă circa 51 % din deșeurile municipale din România. Pentru a atinge obiectivele generale de recuperare / reciclare și de reducere a materiilor biodegradabile trimise la depozitarea finală trebuie utilizate toate măsurile posibile de valorificare a deșeurilor organice. Pentru a utiliza în mod eficient compostarea este necesară o colectare separată a materiei organice din deșeuri. De aceea, în Planul Național se prevede colectarea selectivă a deșeurilor biodegradabile doar din zonele cu densitate medie și mică a populației și ca obiectiv național s-a propus colectarea unei cantități de 100 - 120 kg/(loc-an) deșeuri organice pentru compostare [22].

Aceste obiective pot fi realizate în unele regiuni prin colectarea separată și compostarea materiei organice. În zonele urbane dense aceste obiective se pot atinge doar prin incinerarea sau pretratarea mecano-biologică a deșeurilor municipale.

Ca politică generală referitoare la deșeurile periculoase este de așteptat ca toate companiile industriale să-și revizuiască tehnologiile de producție pentru a identifica în ce măsură cantitatea și gradul de pericolozitate a deșeurilor generate poate fi redus prin organizarea și luarea de măsuri tehnice interne. Conform Planului Național de Acțiune, pentru tratarea deșeurilor periculoase vor fi modernizate unele unități special selectate dintre cele existente, iar pentru incinerarea deșeurilor industriale vor fi utilizate cuptoarele de ciment (coincinerare).

În ceea ce privește deșeurile spitalicești, este de dorit ca spitalele să instituie sisteme de colectare separată pentru a minimiza cantitatea totală de deșeuri infecțioase. Pentru eliminarea finală a deșeurilor medicale vor fi modernizate instalațiile existente, iar incineratoarele vechi din spitale vor trebui dezafectate. Pentru pretratarea deșeurilor spitalicești vor fi implementate tehnologii de dezinfectare.

Atunci când ne referim la protecția mediului, cel mai adesea ne gândim la apă, aer, sol, sau la câte o plantă sau un animal. Uitam că de fapt, și noi, oamenii, facem parte din mediu. A proteja mediul înseamnă de fapt cu totul altceva decât a proteja una sau alta dintre entitățile fizice sau biologice de pe planeta Terra. Înseamnă, nici mai mult, nici mai puțin decât a respecta obligațiile față de cei prezenți și față de generațiile viitoare, demonstrând un real spirit de comunitate. În momentul de față este acceptată ideea că depozitarea în condiții ecologice este necesară în toate regiunile României, ca soluție de eliminare finală a deșeurilor nerecuperabile și nereciclabile. Depozitele de deșeuri trebuie să îndeplinească însă toate condițiile cerute de legislația națională și europeană, fără excepții. De aceea, depozitele a căror modernizare nu este eficientă economic și ecologic vor fi închise. În paralel, este luată în considerare planificarea realizării de noi depozite ecologice regionale, deservite de stații de transfer.

Poluarea atmosferei se definește ca: „prezența în atmosferă a unor substanțe care în funcție de natura, concentrația și timpul de acțiune afectează sănătatea, generează disconfort și/sau alterează mediul”. Din definiție reiese că trebuie analizați atât unii dintre constituenții normali ai aerului, care devin poluanți în cazul în care se găsesc în alte concentrații decât cele normale, cât și alte substanțe în afara numitei categorii.

Incinerarea deșeurilor a fost dominată, în ultima decadă, inițial de reglementările privind protecția mediului și mai târziu de constrângerile economice. Noile reglementări în domeniul protecției mediului au dus la adoptarea unor soluții extreme, în special în privința epurării gazelor de ardere, pentru a se încadra în normele de emisii foarte scăzute. Aceste valori sunt mai scăzute decât cele pentru arderea combustibililor fosili. În țările dezvoltate, epurarea gazelor în patru etape a

devenit o cerință obligatorie pentru incineratoarele de deșeuri (desprăfuire, desulfurare – „de-SO_x”, declorurare – „de-HCl”, denoxare – „de-NO_x” și eliminarea metalelor grele) astfel, întreaga centrală devenind o adevărată uzină chimică. Costurile necesare procesului de incinerare și de epurare a gazelor de ardere au crescut continuu ajungând la valori de cca 230 Euro/t deșeu. Noile reglementări privind depozitarea deșeurilor în deponeuri (Germania) au impus dezvoltarea de noi tehnologii privind incinerarea în ultimii 5 ani. Conținutul de materii nese va trebui redus la 3, respectiv la 5 %, dar cu o perioadă de tranziție până în 2006. Costurile de cca 20 Euro/t deșeu pentru depozitare în deponeuri au influențat întreaga piață, incineratoarele de deșeuri fiind presate să caute combustibili deșeu la prețuri de achiziție cât mai mici. În paralel, datorită tehnologiei de selectare și pretratare, puterea calorică inferioară a crescut, cu consecința creșterii temperaturii de ardere și cu o creștere dramatică a problemelor precum coroziunea, zgurificarea și murdărirea focarului și a canalelor de gaze. Replica tehnicii la aceste neajunsuri presupune arderea deșeurilor pe grătare răcite cu apă, modificarea geometriei focarului, optimizarea injecției aerului secundar pentru ardere și găsirea unor noi materiale pentru pereții focarului precum materiale ceramice. Toate aceste modificări fac modelarea matematică și simulările numerice mai atractive îndeosebi pentru aplicații practice.

Societatea modernă implică, odată cu creșterea gradului de confort, o creștere accentuată a volumului de deșeuri. Dezvoltarea tehnologică ascendentă a condus implicit la diversificarea deșeurilor – reziduurilor. De la soluția banală a depozitării deșeurilor în imediata apropiere a producătorilor (fabrici, orașe) în așa numitele „gropi de gunoi” s-a ajuns în situația elaborării unor legislații pentru protecția mediului în vederea reducerii poluării în ecosistem (aer, apă, sol).

Inițial a fost aplicată ideea „gropilor ecologice” pentru depozitarea deșeurilor municipale, dar au apărut probleme de sortare, infiltrații accidentale și apoi permanente în pânza freatică și emisii de noxe. Dată fiind rata medie de circa 1,5 kg/persoană/zi, ajungându-se în aglomerările urbane la cantități enorme zilnic, precum și faptul că biodegradarea deșeurilor are loc într-un timp foarte lung, se impune extinderea – multiplicării gropilor ecologice.

Deoarece depozitarea în gropile ecologice creează probleme au fost promovate tehnologii de degradare termică a deșeurilor. Inițial, deșeurile s-au incinerat parțial în gropile de gunoi, cu efecte nocive pentru mediu, ulterior s-au realizat instalații industriale ecologice special destinate scopului de incinerare.

Tot în categoria deșeurilor municipale pot fi încadrate și deșeurile lichide (apele uzate-reziduale) captate, depozitate și tratate în stații de tratare specifice (stații de epurare ape uzate).

La capacități mici, incineratoarele ecologice nu produc efecte economice pozitive sau semnificative, fiind necesar să se acopere costurile de către producătorii de deșeuri și / sau din bugetele locale. Totuși, beneficiul prin prisma protejării mediului este major.

1.1. Legislația globală și regională privind specia mercur

În scopul reducerii emisiilor de mercur, legislația, directivele, standardele și planurile de acțiune adoptate au fost stabilite atât la nivel național cât și la nivel internațional. Legislația referitoare la emisiile de mercur provenite din combustia cărbunelui a fost revizuită într-un raport separat de către Centrul pentru Tehnologiile Curate. Acest capitol face un rezumat al legislației aplicabile emisiilor de

mercur din termocentralele funcționând pe bază de cărbune. Nu se fac referiri la legislația privind concentrațiile atmosferice sau limite pentru expunerea populației în zone cu mercur.

1.1.1. Legislații și acorduri internaționale

Există mai multe acorduri internaționale și planuri de acțiune care au ca obiectiv coordonarea acțiunilor în fiecare țară înspre reducerea emisiilor de mercur. Cele mai relevante dintre acestea sunt prezentate în cele ce urmează [50].

Acordul stabilit de Comisia Economică a Națiunilor Unite pentru Europa (UNECE) privind Poluarea Transfrontalieră a Aerului (LRTAP) pentru metale grele a fost publicat în 1998 și are ca semnatori state precum Canada, Europa, Rusia și SUA. Acest protocol se aplică mercurului, cadmiului și stabilește standardele emisiilor pentru surse ca incinerarea deșeurilor, dar nu și pentru termocentralele funcționând pe bază de cărbune. Necesită instalarea celor mai avansate tehnologii pentru sursele noi staționare, dar nu definește aceste tehnologii care s-ar putea aplica termocentralelor funcționând pe bază de cărbune.

Acordul OSPAR se referă la programul Comisiei de la Oslo și Paris asupra reducerii poluanților terestrii transportați spre Marea Nordului.

HELCOM este un program al Comisiei de la Helsinki, aplicabil Mării Nordului. Convenția de la BARCELONA se constituie într-un program similar OSPAR și HELCOM, cu aplicabilitate asupra Mării Mediterane.

Acordul MEPOP este un proiect de cercetare asupra ciclului mercurului în atmosferă și asupra poluanților organici persistenti din cadrul inițiativei politice europene EUREKA.

NORDIC este un program al câtorva țări: Danemarca, Finlanda, Norvegia și Suedia, care au un inițiat un proiect de cooperare având ca obiectiv reducerea emisiilor mai multor tipuri de poluanți, inclusiv mercurul.

ARCTIC: Consiliul ARCTIC-ului a fondat o strategie de protecție a mediului Arctic, având în vedere și mercurul.

NARAP: Planul Regional de Acțiune Nord American între Canada, Mexic și SUA are ca obiectiv reducerea fluxurilor de mercur.

Nici unul din aceste acorduri nu includ metode de reducere a emisiilor de mercur, ci doar prevăd necesitatea reducerii concentrațiilor acestuia.

UNECE are cele mai detaliate cerințe cu privire la controlul emisiilor de mercur prin faptul ca recomandă folosirea filtrelor cu saci de temperaturi scăzute. Toate se bazează pe capacitatea guvernamentală a fiecărei țări de a elabora strategii de succes pentru reducerea emisiilor. Ca și consecință, aceste acorduri nu garantează rezultate și nici nu pot iniția acțiuni împotriva țărilor care nu au același randament al reducerii emisiilor ca și altele.

1.1.2. Legislații naționale și planuri de acțiune în diferite țări

Deși nu este o impunere pentru toate țările să stabilească legislații asupra emisiilor de mercur, există unele țări care au demarat deja această acțiune. Detalii asupra acestor standarde vor fi prezentate în Tabelul 3.1. Legislația în vigoare nu prevede instalarea nici unui echipament adițional de control al poluării în instalațiile de ardere a cărbunelui. În Europa, concentrația medie a emisiilor de mercur provenite din instalațiile de ardere a cărbunelui nedotate cu tehnologie de desulfurare a gazelor de ardere este cuprinsă între 3 și 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Toate limitele impuse până acum (în jur de 3 mg/m^3 sau mai mult) puteau fi respectate cu

ușurință, prin folosirea unor sisteme eficiente de ardere a cărbunelui. Pe lângă aceste standarde, mai multe țări dețin propriile planuri de acțiune și strategii de reducere. În cele ce urmează se analizează câteva țări ce posedă legislație și planuri de acțiune ce interesează în mod special datorită controlului emisiilor de mercur.

Tabelul 1.1 Norme și legislații naționale

Țara	Tipul	Elemente chimice vizate	Limite	Aplicabilitate
Australia	Norme	Hg și compuși Total Hg, As, Cd, Pb, Se, V și compuși	3 mg/m ³ 10 mg/m ³	Industrie Orice proces
Canada	Norme	Hg și compuși	1 mg/m ³	Instalații noi sau recent modernizate
Germania	Standarde	Hg și compuși	0,2 mg/m ³	Procese peste 1 g/h
Italia	Standarde	Hg și compuși	0,2 mg/m ³	Procese peste 1 g/h
Elveția	Standarde	Hg și compuși	0,2 mg/m ³	Procese peste 1 g/h

În Australia, Agenția pentru Protecția Mediului a propus unele Reglementări pentru Controlul Poluării, bazate pe cântărirea poluanților. Sistemul propus a determinat introducerea de taxe pentru emisiile de mercur, aplicabile pentru toate ramurile industriei, inclusiv în cazul termocentralelor. În curând, toți producătorii de energie vor trebui să plătească o taxă pentru a li se permite emiterea unei anumite cantități de mercur în atmosferă și vor trebui să se conformeze cu noile reglementări ce sunt introduse de către NPI (Agenția Națională pentru Inventarierea Poluanților).

Canada a redus deja emisiile de mercur cu 50 % încă din 1988 prin reglementări și eforturi voluntare în majoritatea sectoarelor industriale. După cum se poate observa în Tabelul 1.1, Canada a impus standarde provizorii pentru emisiile de mercur cu aplicabilitate specifică termocentralelor pe bază de cărbune. Aceste standarde vor fi reglementate mai degrabă la nivel provincial decât la nivel național. Standardul pentru mercur pentru instalațiile noi și pentru cele existente (de 1 mg/m³), poate fi ușor respectat de majoritatea agenților industriali.

Deocamdată, în Japonia nu există reglementări pentru limitele emisiilor de mercur în cazul termocentralelor ce folosesc cărbunele. Totuși, Ministerul Internațional al Schimburilor și Industriilor a emis în 1987 un protocol prin care se prevede monitorizarea mercurului și a altor microelemente de la toate termocentralele noi. De asemenea, concentrațiile mercurului atmosferic trebuie monitorizate, prioritar în cazul construcției de noi termocentrale și pe o perioadă de trei ani după ce acestea și-au început activitatea.

Reglementările curente în Olanda asupra emisiilor pentru termocentralele pe bază de cărbune nu includ limite pentru mercur. Totuși, practic toate termocentralele din Olanda folosesc combustibili secundari, precum deșeurile, pentru co-combustie. Limitele pentru emisii încă se mai aplică chiar dacă deșeurile au o contribuție mai mică de 10 % (prin introducerea de energie termică). Aceasta înseamnă că nu sunt limite pentru emisiile de mercur, decât dacă au fost impuse limite specifice de către autoritățile locale. Totuși, sunt propuse noi reglementări pentru limitarea emisiilor cu aplicabilitate în cazul incinerării deșeurilor municipale (0,05 mg/m³ Hg la 11 % O₂ sau 0,075 mg/m³ Hg la 6 % O₂). În acest moment, regula este că arderea secundară nu trebuie să sporească conținutul de mercur cu mai mult de 30 kg/an. Pentru a se încadra în această limită, conținutul de mercur din deșeurile menajere nu ar trebui să depășească valoarea de 0,4 ppm.

În ciuda reducerilor drastice a emisiilor în Suedia, poluarea cu mercur este o problemă actuală ca rezultat al transportului la mare distanță a poluantului de la sursa emitentă. De curând s-a inițiat un program ce are ca scop reducerea drastică a emisiilor de mercur de la toate sursele.

Inventarierea Emisiilor Toxice (TRI), program inițiat de către Agenția de Protecție a Mediului din SUA, cere tuturor agenților industriali ce folosesc cărbunele sau petrolul ca și combustibili să prezinte un raport cu substanțele chimice emise în atmosferă, între care și mercurul. În 2002, din aceste rapoarte a rezultat că principala sursă a emisiilor de mercur în SUA a fost arderea cărbunelui [37].

În trecut, standardele pentru emisiile de mercur, care teoretic s-ar fi putut aplica în cazul termocentralelor pe bază de cărbune, au fost puțin mai severe, permițând emisii până la valori limită și de aceea nu a fost necesar să se aplice măsuri drastice. Totuși, noile reglementări ce se impun cu repeziciune în țări ca SUA și Canada vor determina agenții industriali să adopte noi tehnologii pentru controlul emisiilor de mercur. Comunitatea Europeană și țări precum Australia și Japonia pregătesc noi programe în care emisiile de mercur vor fi monitorizate mult mai îndeaproape, cu posibilitatea implementării de noi standarde în viitorul apropiat.

Acțiunile de reducere a emisiilor de mercur s-au dovedit a fi de succes în unele țări. Aceste programe au fost concentrate pe sectoare ca cele industriale și laboratoarele ce folosesc mercurul, precum și în sectorul incineratoarelor de deșeuri.

1.2. Deșeuri municipale și asimilabile acestei categorii

Deșeurile municipale și asimilabile reprezintă totalitatea deșeurilor generate, în mediul urban și în mediul rural, din gospodării, instituții, unități comerciale și prestatoare de servicii (deșeuri menajere), deșeuri stradale colectate din spații publice, străzi, parcuri, spații verzi, deșeuri din construcții și demolări, nămoluri de la epurarea apelor uzate orășenești (Tabelul 1.2.).



Figura 1.1. Punct de colectare a deșeurilor menajere

În Figura 1.1 se prezintă un punct de colectare a deșeurilor menajere, din zona urbană.

Indicatorii din acest domeniu evidențiază cantitatea anuală de deșeuri orășenești în funcție de populația totală și progresul în atingerea obiectivelor privind colectarea, eliminarea și reciclarea deșeurilor.

În anul 2003, municipalitățile din întreaga țară au colectat 6,35 milioane tone de deșeuri (Tabelul 1.3), atât de la populație și agenți economici, cât și din serviciile publice [1].

Tabelul 1.2. Lista indicatorilor, conform domeniilor tematice

Nivelul I: Domenii tematice	Nivelul II: Indicatori	Nivelul III: Indicatori	Comentarii
DEȘEURI			
Deșeuri orășenești	Cantitatea de deșeuri orășenești generată pe cap de locuitor	Cantitatea anuală de deșeuri orășenești	Exprimă cantitatea anuală de deșeuri orășenești în funcție de populație
		Populația totală	
	Managementul deșeurilor	Deșeuri orășenești colectate	Exprimă nivelul de colectare a deșeurilor orășenești
		Deșeuri orășenești generate	
	Depozite de deșeuri controlate	Numărul depozitelor de deșeuri controlate	Depozitul de deșeuri controlate este acela a cărui funcționare face obiectul unui sistem de autorizări și proceduri tehnice de control în conformitate cu legislația națională în vigoare
		Numărul total de depozite de deșeuri	
	Reciclarea deșeurilor	Cantități totale supuse operațiunilor de tratare și eliminare	Reciclarea ajută la menținerea unor costuri scăzute de eliminare a deșeurilor și în același timp la conservarea resurselor naturale și protejarea aerului, solului și a apelor de suprafață
		Cantități totale reciclate	
	Ponderea cheltuielilor ocazionate de managementul deșeurilor în PIB	Cheltuieli totale la nivel național ocazionate de managementul deșeurilor	Evidențiază investițiile naționale în programe de cercetare și crearea de tehnologii „curate” în relație cu PIB-ul
		Produs Intern Brut	

Este încurajatoare constatarea, din datele avute la dispoziție, că din anul 1998 până în 2003 a crescut procentul populației urbane care beneficiază de servicii de salubritate, de la 73 % la 90 %, ceea ce înseamnă o medie de 78 % în ultimii 5 ani.

De asemenea, ținând cont de faptul că 90 % din populația urbană beneficiază de servicii de colectare a deșeurilor menajere și de faptul că în zonele rurale nu există servicii specializate pentru colectarea și transportul deșeurilor menajere, se poate estima cantitatea de deșeuri menajere necolectate, și anume 1,57 milioane tone în 2003, respectiv cantitatea de deșeuri municipale generate (fără nămol orășenesc și deșeuri din construcții/demolări) – 7,63 milioane tone. Din această cantitate, aproximativ 20 % este reprezentată de cantități de deșeuri necolectate, depozitate ilegal, în locuri interzise acestui proces.

Tabelul 1.3. Deșeuri municipale generate și colectate în anul 2003

Deșeuri municipale	Cantitate deșeuri milioane tone
Deșeuri menajere colectate în amestec	6,35
- de la populație	4,99
- de la agenți economici	3,65
separat	1,34
Deșeuri din servicii publice	0,083
	0,99
Total	6,06
Altele	0,065
Deșeuri din construcții / demolări	0,25
Total deșeuri municipale colectate	6,36
Deșeuri menajere necolectate	1,57
Total municipale generate	7,93
Deșeuri menajere + servicii (colectate)	6,06
Deșeuri menajere necolectate	1,57
Total	7,63

După proveniența lor, deșeurile municipale au inclus:

- deșeuri menajere de la populație;
- deșeuri menajere de la agenții economici;
- deșeuri din servicii municipale (deșeuri stradale, din piețe, spații verzi);
- deșeuri din construcții, demolări.

Compoziția procentuală pe sorturi constituente a deșeurilor menajere în România, pentru anul 2003, este prezentată în Tabelul 1.4.

Colectarea deșeurilor municipale este responsabilitatea municipalităților, direct - prin serviciile de specialitate din cadrul Consiliilor Locale, sau indirect - prin cedarea acestei responsabilități pe bază de contract, către firme specializate în servicii de salubritate. Serviciile de salubritate sunt organizate și operează mai ales în zonele urbane. Se estimează că numai 5 % din populația rurală, în anul 2003 beneficiază de aceste servicii (în special localitățile rurale aflate în apropierea orașelor) [1].

Tabelul 1.4. Compoziția procentuală medie pe constituenți a deșeurilor menajere (populație) în anul 2003

Material	%
Hârtie, carton	11,0
Sticlă	5,0
Metale	4,0
Materiale plastice	10,0
Textile	5,0
Biodegradabile organice	51,0
Inerte	14,0
Total	100

În prezent, procentul de colectare selectivă a deșeurilor municipale este mic (1-2 %). În anul 2002 s-a raportat un procent de 7 %, datorită colectării selective din cadrul unor proiecte pilot.

Din cauza procentului scăzut de colectare selectivă a deșeurilor de la populație, componentele reciclabile din deșeurile menajere (hârtie, carton, sticlă, materiale plastice, metale) nu se recuperează, ci se elimină prin depozitare finală împreună cu celelalte deșeuri urbane. În țara noastră, aproape întreaga cantitate de deșeuri municipale colectate este eliminată prin depozitare, fără valorificare (Figura 1.2).



Figura 1.2. Depozit de deșeuri municipale

Tabelul 1.5 prezintă indicii de generare a deșeurilor municipale în perioada 1998-2003

Tabelul 1.5. Indicatori de generare a deșeurilor municipale

Anul	deșeuri menajere de la populație kg/(loc.an)	deșeuri municipale de la ag. economici kg/(loc.an)	total deșeuri menajere kg/(loc.an)	deșeuri din construcții și demolări
1998	197	84	281	14
1999	235	101	336	18
2000	270	116	386	7
2001	258	111	369	18
2002	283	121	404	29
2003	347	139	486	24
media	265	112	377	18

1.2.1. Deșeuri biodegradabile

Materia biodegradabilă din deșeurile municipale reprezintă o componentă majoră. În această categorie, în România, sunt cuprinse:

- deșeuri biodegradabile rezultate în gospodării și unități de alimentație publică,
- deșeuri vegetale din parcuri, grădini,
- deșeuri biodegradabile din piețe,
- componenta biodegradabilă din deșeurile stradale,
- nămol de la epurarea apelor uzate orășenești,

- teoretic, hârtia este biodegradabilă, dar din punctul de vedere al Planului Național de Gestionare a Deșeurilor, hârtia face parte din materialele reciclabile și nu va fi inclusă în categoria biodegradabilelor, excepție făcând hârtia de cea mai proastă calitate, ce nu poate fi reciclată.

În ultimii ani, procentul de biodegradabile din deșeurile municipale a scăzut de la 72 % în 1998, la 51 % în 2002, dar cantitatea de materie biodegradabilă pe locuitor într-un an de zile a crescut în acest interval, deoarece a crescut cantitatea de deșuri municipale generate, ca și cantitatea de nămol orășenesc generat (media de generare pe ultimii 5 ani fiind de 243 kg deșuri biodegradabile/locuitor/an) [1]. Soluțiile de recuperare/reciclare și de reducere a materiilor biodegradabile trimise spre depozitare finală, disponibile sunt:

- compostarea (degradare aerobă);
- degradare anaerobă cu producerea și colectarea de gaz.

Pentru a se utiliza în mod eficient compostarea este necesară o colectare separată a deșeurilor organice. Trebuie evitată compostarea deșeurilor municipale colectate în amestec, deoarece acestea au un conținut ridicat de metale grele, cum ar fi: Cd, Pb, Cu, Zn, și Hg.

Datorită condițiilor referitoare la concentrația de metale grele admisă în compost se recomandă a se evita colectarea materialelor biodegradabile din mediile urbane dense. Colectarea separată a materiei biodegradabile poate fi realizată în toate regiunile în care populația locuiește în „medii verzi”, gospodării cu grădini. Cel mai mare volum de deșuri biodegradabile poate fi colectat în mediul rural, dar acest lucru nu este absolut necesar, deoarece populația din aceste medii practică metode ecologice de a reutiliza materiile biodegradabile în propriile gospodării.

În condițiile actuale, în România este recomandată introducerea colectării separate a materiei biodegradabile în mediul urban mai puțin dens, în zonele verzi ale marilor orașe și în unele zone rurale. Acestea reprezintă un procent de 25-35 % din populație. Din aceste zone, dacă se estimează o generare medie de deșuri de circa 300 kg/(locuitor·an), cu un conținut de 51 % material biodegradabil, ar fi posibilă o colectare separată a circa 120-145 kg/(locuitor·an) de materiale biodegradabile. Astfel cantitatea teoretică ce poate fi colectată ar fi de 648.000 și 1.000.000 tone/an.

În unele orașe s-au înființat stații pilot de compostare a deșeurilor biodegradabile. De exemplu, municipalitatea Râmnicu-Vâlcea a susținut un proiect pilot de colectare selectivă a deșeurilor pe două fracții (fracția biodegradabilă și restul) în vederea compostării fracției biodegradabile. Proiectul a fost aplicat asupra unei zone cu tipuri diferite de clădiri și locatari (blocuri cu 10, 8 și respectiv 4 etaje și case la curte), pentru 1.260 de familii. Compostul final este utilizat pe terenurile domeniului public, serele primăriei și taluzul depozitului existent ca și îngrășământ. HG 349/2005 privind depozitarea deșeurilor, care transpune Directiva 99/31/CE privind depozitarea deșeurilor, stipulează, pentru deșeurile biodegradabile, necesitatea scăderii cantității de astfel de deșuri depozitate, după cum urmează:

- până în anul 2006 se prevede reducerea cantității de deșuri biodegradabile municipale depozitate la 75 % din cantitatea totală, exprimată gravimetric, produsă în anul 1995,
- până în anul 2009 se prevede reducerea cantității de deșuri biodegradabile municipale depozitate la 50 % din cantitatea totală, exprimată gravimetric, produsă în anul 1995,
- până în anul 2016 se prevede reducerea cantității de deșuri biodegradabile municipale depozitate la 35 % din cantitatea totală, exprimată gravimetric, produsă în anul 1995.

1.2.2. Valorificarea deșeurilor municipale

În România, deșeurile municipale nu sunt colectate selectiv în vederea valorificării materialelor reciclabile (hârtie, carton, sticlă, metale, materiale plastice), decât într-o foarte mică măsură, la nivel local.



Figura 1.3. Colectarea separată a deșeurilor municipale

Pentru a atinge țintele stabilite în legislația europeană și națională, sistemul pentru gestionarea deșeurilor de ambalaje va trebui să fie modificat pentru a cuprinde:

- colectarea separată;
- sortarea și procesarea;
- reciclarea finală.

Tipul de colectare și de containere trebuie alese în funcție de condițiile și tipurile de materiale din ambalaje (Figura 1.3). Ambalajele din sticlă pot fi colectate, în primul rând, în containere speciale amplasate în locuri publice, în apropierea centrelor comerciale. Amplasarea containerelor de colectare a sticlei trebuie planificată astfel încât să fie ușor accesate de populație, să nu creeze probleme în zonele respective (zgomot), locațiile să fie ușor accesate de către companiile de colectare, să se încadreze în imaginea arhitecturală a zonei și să poată fi menținute curate. Ținând cont de tipul de sticlă cel mai vandabil, interiorul containerelor trebuie să fie împărțit în compartimente pentru sticlă de culoare albă, maro și verde. În zonele urbane dense, containerele de colectare a sticlei trebuie amplasate în apropierea locuințelor.

Pentru a asigura succesul acestei activități trebuie ridicat nivelul de informare și cunoaștere a populației și aplicat sistemul de penalități pentru culpe. Ambalajele din plastic, metale și materiale compozite pot fi colectate în amestec, într-un singur container sau în saci de plastic speciali. Aceste containere trebuie amplasate în apropierea locuințelor. Este recomandabil ca hârtia și ambalajele de hârtie să fie colectate în recipiente separate.

Indiferent de sistemul de colectare a deșeurilor de ambalaje este necesară crearea sau dezvoltarea unor instalații de sortare și procesare a acestora în vederea reciclării. Ambalajele de sticlă colectate trebuie sortate pentru a se asigura că materialul selectat, după culoare, este lipsit de impurități, precum aluminiu, plumb și silicați (pietre, porțelan și ceramică).

Hârtia și cartonul trebuie, de asemenea, sortate pentru a elimina impuritățile și pentru a atinge calitatea necesară prelucrării ulterioare a acestora în industria de hârtie și carton. De exemplu, sortarea pe categorii precum: hârtie de scris, carton și hârtie de joasă calitate din ambalaje, asigură atingerea calității necesare pentru reciclare.

Restul de ambalaje, formate din diferite materiale colectate în amestec, trebuie sortate pentru a ajunge la materiale unitare cu aceeași compoziție, cel puțin după cum urmează:

- tablă inoxidabilă;
- aluminiu;
- tetrapack.

Pentru produsele plastice se prevede sortarea pe următoarele categorii: PVC, PP, PE, PET.



Figura 1.4. Exemplu de stație de sortare

Pentru primele stații de sortare care s-au înființat sau sunt în curs de înființare s-a optat pentru sortarea manuală, intenționându-se să se treacă apoi, cât de curând, la sistemele de sortare mecanică sau automate, aplicate la nivel internațional. Aceste sisteme sunt în special disponibile pentru sortarea în funcție de culoarea sticlei, pentru sortarea hârtiei (Figura 1.4), a metalelor feroase și neferoase. Sortarea magnetică a aluminiului și a tablei inoxidabile este utilizată și în cadrul stațiilor de sortare manuală.

În România sunt autorizate și au început să preia deșeurile menajere din punctele de colectare, în vederea reciclării și/sau valorificării, următorii agenți economici [1]:

- din industria sticlei: Stirom SA București, Stimet SA Sighișoara;
- din industria hârtiei și a cartonului: Ambro SA Suceava, Vrancart SA Adjud, Letea SA Bacău, Ecopaper SA Zărnești, Celhart Donaris SA Brăila, Hicart SA Prundu Bârgăului, Celrom SA Drobeta-Turnu Severin, Petrocart SA Piatra-Neamț, Omnimpex Hârtia SA Bușteni, Cahiro SA Scăieni, Mucart SA Cluj-Napoca, Pehart SA Petrești, Comceh SA Călărași, Someș SA Dej;
- din industria maselor plastice: unitățile REMAT din fiecare județ, Plastor SA Oradea, Iproeb SA Bistrița, K.V. Invest SRL Brașov, Flacăra SA Buzău, Napochim SA Cluj-Napoca, Energia SA Constanța, Harplast SA Miercurea Ciuc.

1.2.3. Tratarea deșeurilor municipale

În prezent, cu excepția compactării realizate în utilajele moderne de transport (autogunoiere compactoare), deșeurile municipale nu sunt supuse nici unui proces de tratare prealabilă eliminării finale prin depozitare. Nu se aplică metode moderne precum balotarea în vederea reducerii volumului sau tratarea mecano-biologică.

Notabilă este realizarea din anul 2002, la nivelul județului Cluj, în cadrul depozitelor din localitățile Câmpia Turzii și Gherla, unde funcționează două instalații de împachetare a deșeurilor de tip Powerpack.

Tehnologia de împachetare beneficiază de linii de balotare cu separarea părții organice. Prin utilizarea acestor linii se asigură creșterea valorii calorice a baloților, reducerea volumului deșeurilor ce trebuie compactate și valorificarea materiei organice prin compostare.

Astfel, se menționează reducerea cu 75 % a volumului, iar baloții rezultați pot fi depozitați definitiv în depozite ecologice sau utilizați ca și combustibili alternativi.

1.2.4. Incinerarea deșeurilor municipale

Incinerarea deșeurilor (individuală sau în amestec – adaos cu un alt combustibil) nu reprezintă o practică obișnuită pentru tratarea sau eliminarea deșeurilor municipale în România, deși este foarte răspândită în Europa.

Directiva 2000/76/CE privind incinerarea deșeurilor reglementează desfășurarea activităților de incinerare și co-incinerare și a măsurilor de control și urmărire a instalațiilor de incinerare și co-incinerare. Reglementarea acestor activități are drept scop prevenirea sau reducerea efectelor negative asupra mediului, în special poluarea aerului, solului, apelor de suprafață și subterane, și a oricăror riscuri pentru sănătatea populației [51].

În prezent, în România nu sunt în funcțiune incineratoare pentru tratarea termică a deșeurilor solide municipale (DSM). Compoziția și caracteristicile deșeurilor menajere din România (de exemplu, umiditate de circa 50 % și putere calorifică mai mică de 2.650 kJ/kg), precum și costurile mai ridicate ale tehnologiei de ardere a deșeurilor menajere nu permit deocamdată incinerarea.

Conform prognozelor naționale, se consideră că incinerarea va deveni fezabilă din punct de vedere economic și social în România și se vor putea construi instalații de incinerare a deșeurilor municipale numai după anul 2016, deoarece se așteaptă o creștere a valorilor puterii calorifice și reducere a valorilor pentru umiditate și substanțe organice, prin ridicarea nivelului de trai, bunăstare, civilizație și răspundere socială.

1.3. Depozite de deșuri

În România depozitarea reprezintă principala opțiune de eliminare a deșeurilor municipale. Din totalul deșeurilor municipale generate, aproximativ 95 % sunt depozitate în fiecare an. În fiecare localitate urbană există cel puțin un depozit pentru deșuri. Au fost identificate și clasificate depozitele de deșuri care intră sub incidența prevederilor Directivei 1999/31/CE, iar în perioada 2004 - 2005 s-au identificat depozitele care sunt exceptate de la anumite prevederi ale Directivei (așezări izolate) [1].

Conform HG nr. 349/2005, privind depozitarea deșeurilor, care preia Directiva nr. 1999/31/CE, depozitele de deșeuri se clasifică în:

- depozite de clasa „a” → pentru deșeuri periculoase,
- depozite de clasa „b” → deșeuri nepericuloase, inclusiv municipale,
- depozite de clasa „c” → pentru deșeuri inerte.

1.3.1. Depozite de deșeuri municipale

Clasificarea depozitelor din zona urbană s-a realizat de către deținătorul și operatorul depozitului, în funcție de tipul deșeurilor depozitate și tipul activităților industriale care se desfășoară în zona amplasamentului. Toate depozitele au fost clasificate preponderent ca și depozite de tip „b”, în concordanță cu prevederile Directivei 99/31/CE. Cantitățile de deșeuri municipale periculoase depozitate, conform studiilor realizate de Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Protecția Mediului (ICIM) în cinci centre urbane importante: București, Iași, Timișoara, Brașov și Râmnicu-Vâlcea, reprezintă maximum 0,05 % din cantitatea totală, având în vedere că o parte a acestor deșeuri se colectează în vederea valorificării sau eliminării (echipamente electrice și electronice, medicamente etc). Se poate considera că influența deșeurilor municipale periculoase în ponderea generală este neglijabilă și nu poate modifica clasa de nepericulozitate a depozitelor municipale.



Figura 1.5. Depozit de deșeuri municipale

La sfârșitul anului 2004, în urma evaluării depozitelor de deșeuri din clasa „b” existente în zona urbană, a rezultat un număr de 265 depozite, din care:

- 11 depozite de deșeuri sunt autorizate înainte de intrarea în vigoare a HG 162/2002 și se vor conforma până la 31.12.2006 (Tabelul 1.6),
- 3 depozite de deșeuri conforme cerințelor Directivei 1999/31/CE, construite în anul 2003 (Tabelul 1.7),
- 251 depozite neconforme cu cerințele Directivei 99/31/CE, care au sista sau vor sista depozitarea etapizat, până la 16 iulie 2017.

După data aderării României la Uniunea Europeană, depozitele care vor sista depozitarea se vor închide conform cerințelor Directivei 1999/31/CE, într-o perioadă de maximum 2 ani.

Tabelul 1.6. Depozite de deșuri care se vor conforma cerințelor Directivei 1999/31/CE până la 31.12.2006

Județ	Depozit/ Localizare	Suprafața proiectată (ha)	Necesar pentru conformare	Cost pentru conformare (€)
Brăila	Brăila	18,0	-*	-
București	Chiajna	32,0	Sistem colectare gaz	100000
Constanța	Constanța, Ovidiu	32,7	Instalație tratare levigat	750000
Ilfov	Glina	75,3	Sistem colectare gaz, instalație tratare levigat	700000
Ilfov	Vidra	38,6	Sistem colectare gaz	1000000
Mureș	Sighișoara	3,0	-*	-
Neamț	Piatra-Neamț	2,3	Sistem colectare gaz, instalație tratare levigat	500000
Prahova	Ploiești, Boldești	7,5	Instalație tratare levigat	300000
Prahova	Câmpina, Bănești	2,8	-*	-
Prahova	Băicoi	1,3	Instalație tratare levigat	200000
Sibiu	Sibiu, Cristian	9,8	-*	-
TOTAL	11 depozite			3550000

* nu necesită investiții majore pentru conformare, ci numai îmbunătățirea activităților de operare și monitorizare

Tabelul 1.7. Depozite de deșuri conforme cu Directiva 1999/31/CE

Județ	Depozitare/ Localizare	Suprafața (ha)	An estimat de deschidere	Capacitate proiectată (mc)	Încadrare conform HG 162/2002	An estimat de închidere
Brașov	Brașov	3,5	2003	6400000	b	2028
Buzău	Buzău, Gălbinași	14,7	2004	970000	b	2024
Arad	Arad	9,63	2004	1677800	b	2037



Figura 1.6. Depozit de deșuri municipale ce va trebui închis

1.3.2. Depozite de deșuri industriale

Deșeurile industriale generate de unitățile economice sunt depozitate în spații de depozitare proprii, situate în incintă sau în afara unităților. Aceste spații de depozitare nu respectă cerințele Directivei 1999/31/CE, nici din punctul de vedere al deșeurilor admise la depozitare (lichide, inflamabile, corosive, etc.) și nici din punct de vedere constructiv.

Agenții economici care nu intră sub incidența cerințelor Directivei IPPC vor trebui să se conformeze cerințelor directivei menționate până în anul 2007, altfel încât depozitele improprii de deșeuri să-și înceteze activitatea și unitățile să realizeze închiderea și reabilitarea zonei. Costurile de închidere și reabilitare trebuie suportate de agenții economici, care au în proprietate sau în administrare acele depozite. Reinventarierea depozitelor industriale, realizată de către ICIM la începutul anului 2004, a ținut cont de excepțiile de aplicare a Directivei Cadru a deșeurilor 75/442/CE (articolul 2, paragraful 1, litera b) [1]:

- deșeuri radioactive,
- deșeuri care rezultă în urma prospectării, extracției, tratării și depozitării resurselor, deșeuri care rezultă în urma prospectării, extracției, tratării și depozitării resurselor minerale, ca și de la exploatarea carierelor,
- cadavrele animalelor și următoarele deșeuri agricole: materii fecale și alte substanțe naturale și nepericuloase utilizate în agricultură,
- apele uzate, cu excepția deșeurilor în stare lichidă.

1.3.3. Impactul depozitelor de deșeuri industriale și urbane asupra mediului

Actualele practici de colectare, transport și depozitare a deșeurilor urbane sunt necorespunzătoare, generând un impact negativ asupra factorilor de mediu și facilitând înmulțirea și diseminarea agenților patogeni și a vectorilor acestora. Deșeurile nedepozitate corespunzător, în special cele industriale, constituie surse de risc pentru sănătate și mediu din cauza conținutului lor în substanțe toxice, precum metale grele (plumb, cadmiu), pesticide, solvenți, produse petroliere.

Populația suportă impactul deșeurilor prin intermediul factorilor de mediu, fiind și sursă generatoare și receptor final. Efectele asupra omului sunt directe în cazul depozitării deșeurilor menajere, din cauza conținutului mare de microorganisme printre care și agenții patogeni care, prin intermediul apei, aerului și solului ajung în organismul uman.

Ca urmare a lipsei de amenajări și a exploatării deficitare, depozitele de deșeuri se numără printre obiectivele recunoscute ca generatoare de impact și risc pentru mediu și sănătatea publică. Impactul generat de deșeurile produse și depozitate necontrolat constă în afectarea calității factorilor de mediu, și anume:

- *solului și subsolului* prin infiltrarea levigatului; de asemenea aportul de substanțe organice și minerale poluante provenite din descompunerea deșeurilor modifică caracteristicile chimice ale solului (respectiv concentrațiile de azotați, azotiți, metale grele și substanțe organice nebiodegradabile),
- *apelor subterane și apelor de suprafață* prin antrenarea substanțelor solubile existente în deșeuri sau provenite din procesul de descompunere a acestora,
- *atmosferei* prin:
 - antrenarea de zgură și cenușă rezultate de la termocentrale (Figura 1.7),
 - antrenarea de către curenții de aer a deșeurilor ușoare și a particulelor de praf produse în cursul operațiilor de descărcare, nivelare și compactare a deșeurilor,
 - emisia în atmosferă a gazului de fermentare rezultat din procesul de descompunere a deșeurilor,
 - gazele de eșapament evacuate de vehiculele care asigură transportul deșeurilor.

Amplasate de cele mai multe ori în apropierea așezărilor umane și a resurselor de apă de suprafață, depozitele de deșeuri menajere poluează atât prin

aspectul dezolant al zonei, mirosuri neplăcute, antrenări de praf și gaze rezultate din arderi, dar mai ales prin scurgerile și infiltrațiile produse în urma precipitațiilor care pot ajunge în pânza freatică.

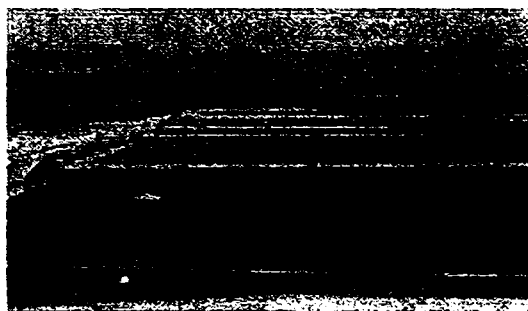


Figura 1.7. Depozit de zgură și cenușă

Poluarea aerului cu mirosuri neplăcute și cu suspensii antrenate de vânt este deosebit de evidentă în zona depozitelor orășenești actuale, în care nu se practică exploatarea pe celule și acoperirea cu materiale inerte.

Scurgerile de pe versanții depozitelor (Figura 1.8) aflate în apropierea apelor de suprafață contribuie la poluarea acestora cu substanțe organice și suspensii.



Figura 1.8. Scurgeri de pe versanții depozitelor de deșeuri

Depozitele neimpermeabilizate de deșeuri urbane sunt deseori și o sursă a infestării apelor subterane cu nitrați și nitriți, dar și cu alte elemente poluante. Atât exfiltrațiile din depozite, cât și apele scurse pe versanți influențează calitatea solurilor înconjurătoare, fapt ce se repercutează asupra folosinței acestora.

Gazele nocive rezultate în urma descompunerii substanțelor organice sau a autoaprinderii deșeurilor constituie, de asemenea, o sursă de afectare majoră pentru sănătatea omului.

Riscurile majore rezultate din depozitarea necontrolată a deșeurilor, neaplicarea măsurilor de neutralizare înainte de eliminare sau de reducere a volumului acestora apar mai evident în episoade cu precipitații abundente, viituri, care antrenează cantități de deșeuri de toate categoriile, producând poluarea apelor de suprafață, blocarea căilor de acces, a podurilor etc.

Scoaterea din circuitul natural sau economic a terenurilor pentru depozitele de deșeuri este un proces ce poate fi considerat temporar care, în termenii conceptului de „dezvoltare durabilă”, se întinde pe durata a cel puțin două generații, dacă se însumează perioadele de amenajare (1-3 ani), exploatare (15-30 ani), refacere ecologică și postmonitorizare (15-30 ani).

În termeni de biodiversitate, un depozit de deșeuri înseamnă eliminarea de pe suprafața afectată acestei folosințe a unui număr de 30-300 specii/ha, fără a considera și populația microbiologică a solului. În plus, biocenozele din vecinătatea depozitului se modifică în sensul că:

- în asociațiile vegetale, devin dominante speciile ruderales specifice zonelor poluate,
- unele mamifere, păsări, insecte părăsesc zona în avantajul celor care își găsesc hrana în gunoaie (șobolani, ciori).

Deși efectele asupra florei și faunei sunt teoretic limitate în timp la durata exploatării depozitului, reconstrucția ecologică realizată după eliberarea zonei de sarcini tehnologice nu va putea restabili echilibrul biologic inițial, evoluția biosistemului fiind deci ireversibil modificată.

Problema cea mai dificilă o constituie materialele periculoase, inclusiv nămolurile toxice, produse petroliere, reziduuri de la vopsitorii, zguri metalurgice. Depozitarea în comun a acestora poate genera apariția unor amestecuri și combinații inflamabile, explozive sau corosive. Pe de altă parte, prezența reziduurilor menajere ușor degradabile poate facilita descompunerea componentelor periculoase complexe și reduce poluarea mediului.

Un alt aspect negativ este acela că multe materiale reciclabile și utile sunt depozitate împreună cu cele nereciclabile, fiind amestecate și contaminate din punct de vedere chimic și biologic, recuperarea lor este dificilă.

Problemele cu care se confruntă gestionarea deșeurilor în România pot fi sintetizate astfel:

- depozitarea pe teren descoperit complet, neamenajat, este cea mai răspândită cale pentru eliminarea finală a acestora,
- depozitele existente sunt uneori amplasate în locuri sensibile, ca de exemplu în apropierea locuințelor, a apelor de suprafață sau subterane, a zonelor de agrement,
- depozitele de deșeuri nu sunt amenajate corespunzător pentru protecția mediului, conducând la poluarea apelor și solului din zonele respective,
- depozitele actuale de deșeuri, în special cele orășenești, nu sunt operate corespunzător, nu se compactează și nu se acoperă periodic cu materiale inerte în vederea prevenirii incendiilor, a răspândirii mirosurilor neplăcute,
- nu există un control strict al calității și cantității de deșeuri care intră pe depozit,
- nu există facilități pentru controlul biogazului generat,
- drumurile principale și secundare pe care circulă utilajele de transportat deșeuri nu sunt întreținute, iar mijloacele de transport nu sunt spălate la ieșirea din depozite,
- multe depozite nu sunt prevăzute cu împrejmuire, cu intrare corespunzătoare și panouri de avertizare,
- terenurile ocupate de depozitele de deșeuri sunt considerate terenuri degradate, care nu mai pot fi utilizate în scopuri agricole; la nivelul anului 2003, în România, peste 5.000 ha de teren sunt inventariate ca fiind afectate de depozitarea deșeurilor menajere sau industriale,
- colectarea deșeurilor menajere de la populație se efectuează neselectiv; deșeurile ajung în depozite ca atare, amestecate cu materiale reciclabile (hârtie, sticlă, metale, materiale plastice), pierzându-se astfel o mare parte a potențialului lor valorificabil sau reciclabil.



Figura 1.9. Impactul asupra mediului a unui depozit de deșuri

Toate aceste considerente conduc la concluzia că gestiunea deșeurilor necesită adoptarea unor măsuri specifice, adecvate fiecărei faze de eliminare a deșeurilor în mediu. Respectarea lor trebuie să fie continuu evidențiată printr-o activitate de monitorizare a factorilor de mediu afectați direct sau indirect de prezența deșeurilor.

1.3.4. Inițiative adoptate pentru reducerea impactului deșeurilor asupra mediului

În ultimii ani, România și-a concentrat eforturile pe câteva direcții importante în protecția mediului, printre care se numără și problematica deșeurilor. Astfel, s-a urmărit armonizarea legislației românești cu cea europeană în domeniul deșeurilor și au fost adoptate Strategia Națională și Planul Național de Gestionare a Deșeurilor Industriale și Urbane.

În domeniul legislativ au fost adoptate reglementări în domeniul gestionării deșeurilor, precum Ordinul Ministrului nr. 756/2004, pentru aprobarea Normativului Tehnic privind incinerarea deșeurilor. Principiile majore care stau la baza strategiei de gestionare corectă a deșeurilor sunt:

- principiul prevenirii la sursă, adică este de preferat evitarea producerii inutile,
- principiul „poluatorul plătește”, adică costurile legate de tratarea și eliminarea deșeurilor sunt suportate de către generatorii de deșuri,
- principiul precauției, care prevede faptul că măsurile luate trebuie să anticipeze efectele negative ale acestora asupra mediului,
- principiul proximității, care preconizează faptul că deșeurile trebuie gestionate cât mai aproape de sursa de generare.

Toate măsurile posibil să fie adoptate - aplicate pentru o gestionare corespunzătoare a deșeurilor trebuie să țină cont de principalele opțiuni pentru gestionarea deșeurilor, cu următoarea prioritate:

- minimizarea / reducerea producerii deșeurilor,
- valorificarea deșeurilor prin re folosire, recuperare, reciclare,
- tratarea deșeurilor,
- depozitarea deșeurilor.

Strategia națională a deșeurilor și Planul Național de Gestionare a Deșeurilor elaborate de Ministerul Mediului și Gospodăririi Apelor, ca și toate recomandările

privind gestionarea corespunzătoare a deșeurilor, au următoarele opțiuni de management al deșeurilor:

- reducerea deșeurilor prin reproiectarea produselor, reformularea proceselor tehnologice, înlocuirea unor materii prime, restricții privind unele produse și ambalaje,
- refolosirea materialelor, recuperarea, reciclarea deșeurilor, permițând închiderea bilanțurilor de materiale prin colectarea separată pe tipuri de deșeurii și utilizarea celor mai bune tehnici – „Best Available Techniques” – în procesele tehnologice și activitățile generatoare de deșeurii,
- elaborarea planurilor de gestionare integrată a deșeurilor la nivel de unitate generatoare, la nivel local, respectiv regional, până la nivel național,
- impunerea unor restricții la depozitarea deșeurilor, utilizarea celor mai bune tehnici la tratarea deșeurilor,
- impunerea unor limite la emisiile rezultate de la incinerarea deșeurilor,
- obligativitatea monitorizării depozitelor de deșeurii pe termen lung,
- reducerea transportului transfrontalier de deșeurii periculoase prin respectarea condițiilor Convenției de la Basel și a altor directive europene din același domeniu (Shipment Regulation),
- respectarea tuturor reglementărilor cu referire la gestionarea deșeurilor.

1.4. Tendințe privind generarea deșeurilor în România

În perspectiva integrării României în Uniunea Europeană, cunoașterea cerințelor și așteptărilor tuturor părților interesate referitoare la mediu și la protecția acestuia, procesul de analiză și stabilire a obiectivelor și a țintelor de mediu, asigurarea mijloacelor și resurselor, implementarea activităților și a metodelor necesare, evaluarea rezultatelor obținute, analiza problemelor și a disfuncționalităților, stabilirea acțiunilor cu caracter corector și chiar preventiv care se impun, procesul continuu de ameliorare reprezintă un ansamblu de activități complexe de a căror organizare, reglementare și eficiență depinde însăși reușita demersului de obținere a unui mediu înconjurător durabil și mai puțin poluat.

Deșeurile de orice fel, rezultate din multiplele activități umane, constituie o problemă de o deosebită actualitate, datorată atât creșterii continue a cantităților și a tipurilor acestora (care prin degradare și infestare în mediul natural prezintă un pericol pentru mediul înconjurător și sănătatea populației), cât și însemnatelor cantități de materii prime, materiale refolosibile și energie care pot fi recuperate și introduse în circuitul economic.

Creșterea populației, industrializarea și ridicarea continuă a nivelului de trai și civilizație sau chiar lipsa acesteia sunt cauze care, de asemenea, influențează în mod direct cantitatea de deșeurii. Aplicarea unui sistem durabil de gestionare a deșeurilor implică schimbări majore ale practicilor actuale. Implementarea acestor schimbări necesită participarea tuturor segmentelor societății: persoane individuale în calitate de producători și consumatori, întreprinderi, instituții social-economice, precum și autorități publice.

Producerea deșeurilor este indicatorul care ilustrează cel mai bine măsura interacțiunii dintre activitățile umane și mediu. Generarea deșeurilor urmează, de obicei, tendințele de consum și de producție. De exemplu, generarea deșeurilor menajere (cantitate/locuitor) crește o dată cu creșterea nivelului de trai. Creșterea producției economice, de asemenea, conduce la generarea de cantități mai mari de deșeurii. Deșeurile mai sunt și rezultatul gestionării ineficiente a energiei și materialelor în procesele de producție.

1.4.1. Prognoza privind generarea deșeurilor municipale

Prognoza de bază ia în considerare factorii de influență și anume: evoluția populației, evoluția economiei, racordarea la sistemele centrale de canalizare-epurare, prognoza activităților de construcții, schimbările în comportamentul consumatorilor, educația privind mediul înconjurător, nivelul de trai. Cu toate că pe termen scurt și mediu principala opțiune de gestionare a deșeurilor este depozitarea, obiectivul major este de a promova opțiuni superioare de gestionare și de a asigura alinierea acțiunilor din România la practicile europene, de evitare pe cât posibil a soluțiilor de eliminare finală prin depozitare.

Deșeurile municipale reprezintă o problemă controlabilă și rezolvabilă tehnic numai după ce societatea își va asuma rolul important în separarea, reutilizarea, reciclarea și compostarea acestora iar industria va acorda atenția corespunzătoare proiectării, astfel încât produsele să poată fi reutilizate sau reciclate. Prin reciclare se recuperează mai multă energie decât prin incinerare. Compostarea deșeurilor menajere este o alternativă viabilă la incinerarea sau depozitarea deșeurilor, după operația de separare. Este bine cunoscut faptul că materialele care ridică probleme în depozitele de deșeuri sunt deșeurile organice biodegradabile, care prin transformare degajă metan ce contribuie la încălzirea globală, răspândesc mirosuri neplăcute și acizi care devin toxici infestând terenul și apele subterane. Compostarea elimină aceste materiale organice din depozite și este un proces mai ieftin și mai ecologic decât incinerarea.

Având în vedere elaborarea documentațiilor, a bilanțurilor de mediu pentru închiderea depozitelor existente, deschiderea unor depozite ecologice zonale conform obiectivelor stabilite în Planul Național de Gestionare a Deșeurilor, deservite de stații de transfer, extinderea sistemului de colectare selectivă, de transport, de reciclare, intensificarea acțiunilor de educare a populației, implicarea mass-media, a autorităților publice locale și respectarea interdicției de abandon a deșeurilor nepericuloase se estimează o reducere a cantităților de deșeuri menajere care ajung pe rampele de deșeuri.

Pentru realizarea unei prognoze cât mai detaliate și corecte, în ceea ce privește generarea deșeurilor, s-a realizat o separare pe medii locuite, în funcție de tipurile de localități. Acestea se clasifică astfel:

- mediul urban dens - reprezintă localitățile cu un număr de locuitori mai mare de 50.000,
- mediul urban - reprezintă localitățile urbane cu un număr de locuitori mai mic de 50.000,
- mediul rural - reprezintă toate localitățile rurale, adică sate și comune.

În România, conform datelor oficiale, indicele mediu de generare a deșeurilor municipale se calculează în funcție de numărul de locuitori din mediul urban și din mediul rural, respectiv de indicii corespunzători de generare a deșeurilor menajere. Acest indicator specific a avut în perioada anilor 1995-2000 o valoare medie anuală de 293 kg/locuitor, respectiv zilnică de 0,80 kg/locuitor. Pentru comparație, în țări din Uniunea Europeană se indică faptul că aceste valori sunt cu circa 40 % mai mici. Pentru realizarea calculului s-au luat în considerare următorii factori de influență, respectiv date statistice:

- tipurile de localități,
- distribuția populației pe tipuri de localități în anul 2003:
 - mediu urban dens → 37,0 %,
 - mediu urban → 15,5 %,
 - mediu rural → 47,5 %;
- cantitățile de deșeuri menajere calculate pentru anul 2003:
 - 370 kg/locuitor/an în zonele urbane dens populate,

- 290 kg/locuitor/an în zonele urbane,
 - 150 kg/locuitor/an în zonele rurale;
 - cantități de deșeuri municipale calculate pentru anul 2003:
 - 628 kg/locuitor/an în zonele urbane dens populate,
 - 488 kg/locuitor/an în zonele urbane,
 - 256 kg/locuitor/an în zonele rurale;
 - scăderea numărului populației în zonele intens populate și creșterea populației din zonele rurale;
 - rezultatele unor studii de caz realizate până în prezent privind cantitățile și compoziția deșeurilor produse în unele localități din România;
 - prevederile din Strategia Națională de Gestionare a Deșeurilor.
- Dinamica generării deșeurilor municipale pe tip de mediu locuit este prezentată rezumativ în Tabelele 1.8, 1.9, 1.10.

Tabelul 1.8. Dinamica generării deșeurilor municipale pentru mediu urban dens

Anul	2003	2007	2013
Evoluția populației (%)	37,0 %	36,5 %	35,8 %
Evoluția populației (număr locuitori)	7.992.000	7.805.455	7.538.659
Cantitatea de deșeuri menajere generate (kg/locuitor/an)	370	371	400
Cantitatea de deșeuri municipale generate (kg/locuitor/an)	628	648	680

Tabelul 1.9. Dinamica generării deșeurilor municipale pentru mediu urban

Anul	2003	2007	2013
Evoluția populației (%)	15,0 %	15,5 %	15,5 %
Evoluția populației (număr locuitori)	3.348.000	3.314.645	3.368.510
Cantitatea de deșeuri menajere generate (kg/locuitor/an)	290	299	314
Cantitatea de deșeuri municipale generate (kg/locuitor/an)	488	504	528

Tabelul 1.10. Dinamica generării deșeurilor municipale pentru mediu rural

Anul	2003	2007	2013
Evoluția populației (%)	47,5 %	48,0 %	48,8 %
Evoluția populației (număr locuitori)	10.260.000	10.264.708	10.279.990
Cantitatea de deșeuri menajere generate (kg/locuitor/an)	150	154	162
Cantitatea de deșeuri municipale generate (kg/locuitor/an)	256	264	277

Cantitatea de deșeuri municipale generate va crește în această perioadă din cauza creșterii consumului de bunuri la populație, creșterea anuală fiind estimată la 0,8 % pe locuitor, față de anul 2003. Pentru cantitatea de nămoluri generate de

stațiile de epurare orășenești s-a luat în considerare populația racordată la sistemele de alimentare cu apă și canalizare și s-a prognozat o creștere medie de 25 % pe an a populației racordate față de anul 2003, în acest fel crescând proporțional și cantitatea de nămol generată. Pentru cantitatea de deșeuri din construcții și demolări s-a stabilit, de asemenea, o creștere medie de 0,8 % pe an față de anul 2003 în ceea ce privește generarea.

Pornind de la cantitățile de deșeuri estimate a fi generate și ținând seama de obiectivele stabilite privind extinderea sistemului de colectare și implementare a colectării selective, s-au estimat cantitățile de deșeuri care vor fi colectate, precum și cantitățile de deșeuri care urmează a fi colectate separat. S-au utilizat următoarele ipoteze privind evoluția anuală a extinderii colectării și a implementării colectării selective:

- pentru mediul urban dens coeficientul de colectare a deșeurilor municipale și asimilabile este de 100 %;
- pentru mediul urban coeficientul de colectare este de 90 %, care se estimează că va rămâne constant până în 2007, după care va crește cu 2 % pe an până în anul 2012, când se va ajunge la o colectare de 100 %;
- pentru mediu rural, coeficientul de colectare în prezent este de circa 10 %, estimându-se o creștere de 1 % pe an până în anul 2007 și de 7-8 % între anii 2008-2012, după care creșterea va fi de 10 % pe an până în anul 2013, moment în care se va ajunge la 60 %.

Din punct de vedere al populației de la care se colectează deșeurile (total la nivel național), s-a considerat un coeficient de 56 % pentru anul 2003 și s-a prognozat un coeficient de creștere de 0,24 % până în anul 2007, după care coeficientul va fi de 4 % până în anul 2012 și de 5 % până în anul 2013, moment în care populație deservită de serviciile de colectare a deșeurilor va atinge un procent de 84 % (Tabelul 1.11.).

Tabelul 1.11. Procent de colectare a deșeurilor realizat și estimat

An	2003	2007	2013
Procent colectare deșeuri (% populație deservită)	56 %	58 %	84 %

Situația evoluției colectării deșeurilor municipale și asimilabile și populația care beneficiază de servicii pentru colectarea deșeurilor municipale este prezentată în Figura 1.10.

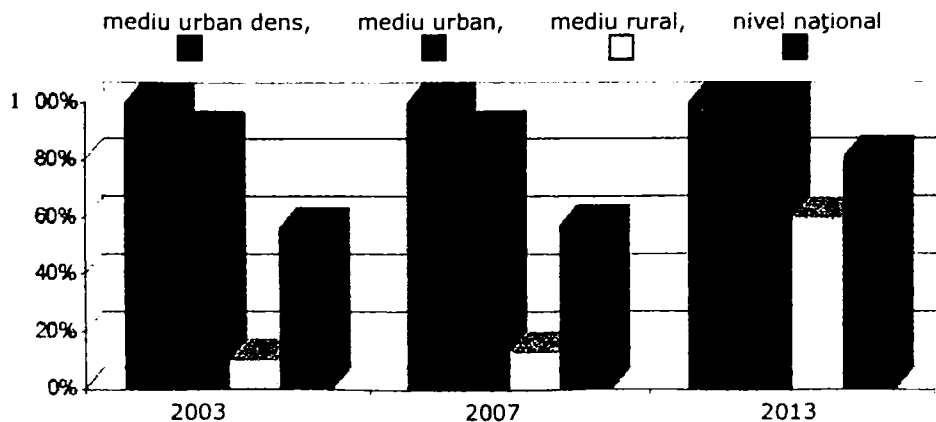


Figura 1.10. Populația care beneficiază de servicii pentru colectarea deșeurilor municipale

Această estimare globală reprezintă evoluția deșeurilor în următorii ani, bazată pe datele și cunoștințele existente în ceea ce privește generarea deșeurilor municipale și sistemele de colectare a acestora, la nivel de an [1].

1.4.2. Prognoza generării deșeurilor de producție

Cantitățile de deșeuri având ca sursă producția variază de la an la an. Această variație neuniformă are mai multe cauze, dintre care cele mai importante sunt:

- variația din punct de vedere cantitativ a activităților industriale generatoare de deșeuri de producție,
- re tehnologizările, introducerea tehnologiilor curate și creșterea preocupării pentru minimizarea cantităților de deșeuri generate.

O altă cauză este legată de cercetarea statistică, exhaustivă, procentul de răspuns variind aleator de la an la an, iar agenții economici care răspund chestionarelor anuale sunt uneori diferiți. Astfel, transmiterea într-un an a chestionarelor completate de unii agenți economici mari generatori de deșeuri și netransmiterea datelor pentru anul următor creează variații relativ importante ale cantităților de deșeuri de la an la an.

Sunt și cauze obiective care au determinat diferențele înregistrate între anul 2002 și 2003, ca de exemplu modificarea metodologiei de realizare a anchetei statistice.

Nu se poate realiza o estimare a cantităților de deșeuri de producție generate în funcție de tipul de activitate și numărul de angajați în sectorul productiv, deoarece unitățile economice utilizează tehnologii foarte diferite ca tip și performanțe economice. Din această cauză, la care se adaugă și condițiile specifice ale situației economice actuale din România, nu se poate realiza o prognoză a cantităților de deșeuri de producție generate pentru următorii ani. Totuși, se poate estima că generarea anumitor tipuri de deșeuri va urma o curbă descendentă, ca urmare a necesității respectării noilor cerințe legislative (Directiva IPPC transpusă în legislația națională), care implică utilizarea tehnologiilor curate și intensificarea activităților de prevenire și minimizare a deșeurilor.

1.5. Îmbunătățirea calității managementului deșeurilor

Prin implementarea prevederilor legale în activitatea curentă a agenților economici și a administrațiilor publice locale se preconizează că impactul gestionării deșeurilor asupra mediului și sănătății umane se va reduce semnificativ. Obiectivul general al Strategiei Naționale de Gestionare a Deșeurilor și a Planului Național de Gestionare a Deșeurilor, aprobate de HG nr. 1470/2004, este dezvoltarea unui sistem integrat de gestionare a deșeurilor, eficient din punct de vedere economic și care să asigure protecția sănătății populației și a mediului. Pentru îndeplinirea acestor obiective este necesară implicarea practică a întregii societăți, reprezentată prin autorități publice, generatori de deșeuri, asociații profesionale, societatea civilă.

Obiectivele specifice pentru gestionarea deșeurilor și asigurarea unui management ecologic rațional la nivel național sunt:

- asigurarea celor mai bune opțiuni pentru colectarea și transportul deșeurilor municipale, în vederea unei cât mai eficiente valorificări și eliminări ale acestora,
- reutilizarea, reciclarea, tratarea în vederea recuperării sau eliminării și eliminarea corespunzătoare a deșeurilor din construcții și demolări,

- prevenirea eliminării necontrolate pe soluri și în apele de suprafață a nămolurilor orășenești provenite de la stațiile de epurare a apelor uzate,
- adoptarea și implementarea de măsuri în vederea prevenirii generării deșeurilor de ambalaje, asigurării valorificării și reciclării și minimizarea riscului determinat de substanțele periculoase din ambalaje,
- punerea în practică a obiectivelor Planului Național de Gestionare a Deșeurilor.

În acest scop se urmăresc acțiunile pe viitor îndeosebi pentru: colectarea deșeurilor, depozitele de deșeurii urbane și rurale, reciclarea maselor plastice, a hârtiei și a metalelor, incinerarea deșeurilor.

a) colectarea deșeurilor

Se va aplica programul PHARE – Coeziune Economică și Socială de finanțare a proiectelor privind gestionarea deșeurilor. Astfel se vor extindea acțiunile de colectare selectivă în școli și asociații de proprietari. Se vor implementa noi sisteme de colectare selectivă și valorificare a deșeurilor de la persoanele fizice și juridice (Oradea, Botoșani, Vaslui, Tulcea, Timișoara, Buzău, Râmnicu-Vâlcea, Baia Mare, Bistrița-Năsăud, Suceava) și se vor desfășura acțiuni de conștientizare în școli și în rândul populației, privind importanța colectării selective a deșeurilor (Oradea, Vaslui, București). De asemenea, se va crea o rețea de colectare selectivă a uleiurilor uzate în regiunea de vest a României. Tot referitor la colectarea deșeurilor se poate spune că există deja 39 propuneri de proiecte de colectare a deșeurilor pentru perioada 2004 - 2008 (de exemplu București, Călărași, Buzău, Oradea, Suceava etc).

b) depozite de deșeurii urbane și rurale

În perioada 2005-2008 se vor realiza încă 15 depozite zonale conforme, dintre care 6 vor fi sisteme integrate de gestionare a deșeurilor realizate cu fonduri ISPA (Piatra-Neamț, Râmnicu-Vâlcea, Târgoviște, județul Teleorman, Timișoara, Galați). Realizarea a 9 depozite zonale în parteneriat public-privat sau în regim privat: Ialomița, Craiova, Oradea, Slatina, Drobeta Turnu Severin, Târgu-Mureș, Odorhei, Vaslui, Bârlad. Aceste proiecte vor cuprinde și gestionarea deșeurilor în zona rurală. Tot în această perioadă se va sista depozitarea pe depozitele de deșeurii municipale conform cu angajamentele asumate de România în procesul de negociere al aderării la Uniunea Europeană. Se are în vedere realizarea unor stații pilot de tratare mecano-biologică pentru producerea de combustibili alternativi obținuți din deșeurii, prin reducerea cantităților de materie biodegradabilă.

c) reciclarea maselor plastice, a hârtiei și a metalelor

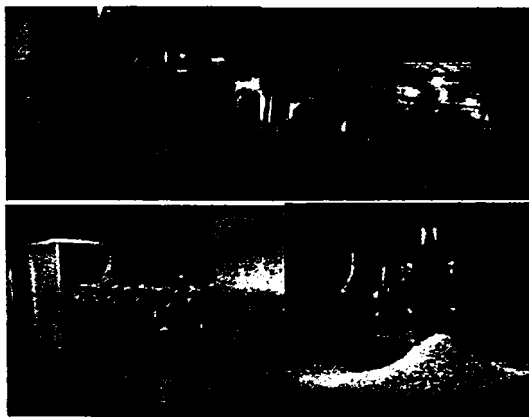


Figura 1.11. Reciclarea maselor plastice, a hârtiei și a metalelor

În perioada imediat următoare se vor implementa noi tehnici de recuperare a maselor plastice la Arad. De asemenea, există un proiect tehnologic pentru realizarea unei investiții de recuperare a plumbului la Copșa Mică. Alte proiecte prevăd reciclare și valorificare deșeurilor PET la Buzău, Oltenița, Constanța și Pitești. Există 17 proiecte de reciclare a deșeurilor propuse pe perioada 2004-2008 pentru: București, Călărași, Buzău, Baia Mare, Bihor, Bistrița-Năsăud, Olt, Suceava etc. În Figura 1.11 sunt prezentate modalități de reciclare a maselor plastice, a hârtiei și a metalelor. Aceste acțiuni vor juca un dublu rol în economia generală a deșeurilor: pe de o parte se va recupera materia primă necesară fabricării unor noi produse, iar pe de altă parte se va contabiliza o cantitate mai mică de deșeurilor finale ce trebuie compactate, depozitate sau incinerate.

d) incinerarea deșeurilor

Se va proceda la închiderea actualelor crematorii pentru deșeurilor spitalicești și la crearea unor capacități moderne de incinerare a acestora cu recuperare energetică. Se va promova co-incinerarea deșeurilor periculoase, cu precădere în fabricile de ciment.

1.6. Scopul temei de cercetare

În acest context, prezenta lucrare a urmărit determinarea calității arderii deșeurilor precum și identificarea soluției optime de epurare a gazelor de ardere. De asemenea, a încercat conturarea unei strategii viabile și aplicabile, în condiții de cercetare universitară, și să aplice tehnică standard de măsurare și prelucrare, completată de noi metode.

Scopul general al lucrării se referă la identificarea condițiilor optime de depoluare a gazelor de ardere, care sunt necesare. Nu în ultimul rând, lucrarea a urmărit identificare și unei serii de avantaje, pe lângă dezavantaje, și redactarea un ghid de utilizare optimă a acestor metode.

Tematica prezentei lucrări a fost restrânsă doar la specia poluantă mercur, considerată ca fiind reprezentativă în cazul incineratoarelor de deșeurilor, deși cercetarea complexă, din care face parte studiul, s-a referit și la alte specii. Astfel, în vederea reținerii poluanților din gazele de ardere, s-au urmărit:

- parametrii termodinamici de funcționare a instalației experimentale realizate,
- influența tipului de scrubăr,
- influența temperaturii lichidului de epurare din scrubăr,
- influența compoziției lichidului de epurare din scrubăr.

Scopul temei de cercetare se cuantifică pe următoarele nivele de studiu și cercetare:

A) Determinarea calității arderii deșeurilor menajere;

B) Dezvoltarea unor concluzii legate de:

- interpretarea rezultatelor obținute prin rezultatele măsurate prin metode standardizate,
- compararea măsurătorilor pentru diferite condiții de operare a sistemului de epurare;
- concluzionarea unor condiții de tip „best practice” (utilizare optimă) a sistemului de epurare cu care s-au făcut cercetările, ca și modalități complementare și viabile de depoluare a poluanților majori din gazele de ardere.

Pentru atingerea acestor scopuri s-a procedat la concepția metodologiei de lucru și implicit la proiectarea instalației experimentale de laborator

Instalația experimentală, principiul și metodele de lucru, modul de prelevare, prelucrare, până la finalitatea obținerii rezultatelor constituie paragrafe independente, din partea aplicativă a tezei.

Tot ca și scop, secundar dar totuși extrem de important de scos în evidență, este și dezvoltarea unor capacități de cercetare într-un domeniu deficitar, cultivarea unor caracteristici manageriale a unor situații de gestionare a calității gazelor de ardere, precum și informarea, prin diferite mijloace specifice mediului universitar de cercetare, a publicului și autorităților privind necesitatea, respectiv modalitatea pentru a obține rezultate și a le interpreta, respectiv de a modifica starea de fapt.

Contribuția adusă este de actualitate și răspunde scopului general al societății românești de a cultiva și susține noțiunea de protecție a mediului în general, gradul de poluare al incineratoarelor de deșeuri, în particular.

Finalitatea rezultatele obținute în cadrul acestei cercetări implică:

- informarea autorităților locale și a diferiților agenți industriali despre avantajele care decurg din folosirea sistemelor de depoluare folosite,
- stabilirea de relații de cooperare cu parteneri din industrie,
- realizarea pe viitor a noi colaborării între echipe de cercetare din țări în curs de dezvoltare care efectuează cercetării în acest domeniu și împărțirea competențelor și a rezultatelor,
- facilitarea participării României în noi proiecte de cercetare Europene având în vedere inevitabila integrare în UE.

2. Stadiul actual al cunoașterii în domeniul incinerării deșeurilor

Deoarece deșeurile menajere reprezintă circa 80 % din volumul deșeurilor urbane și modul de colectare, tratare și eliminare este identic cu cel al deșeurilor stradale, nămolurile și deșeurilor asimilabile, în prezenta lucrare se vor face referiri, în principal, la managementul deșeurilor menajere.

În domeniul caracterizării deșeurilor menajere în U.E. sunt elaborate în forma finală, aprobate și publicate numai 3 standarde și anume:

- ENV 12506/2000 - Caracterizarea deșeurilor - Analiza eluatului - Determinarea valorilor pH-ului și a indicatorilor As, Cd, Cr-VI, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl, NO⁻, SO⁻²;
- ENV 13370/2001 - Caracterizarea deșeurilor - Analiza eluatului - Determinarea valorilor indicatorilor amoniu, mercur, conductivitate, fenoli, fluor, cianuri, carbon organic total;
- ENV 12920/1997 - Caracterizarea deșeurilor - Metodologie pentru determinarea conținutului de apă.

Sunt în curs de elaborare alte 4 standarde prin care se stabilește modul de determinare a hidrocarburilor, substanțelor organice (Carbon Organic Total), etc.

2.1. Calitatea deșeurilor

Din punct de vedere al proprietăților necesare analizei arderii, calitatea deșeurilor este definită de următoarele caracteristici: umiditatea totală, conținutul de cenușă și puterea calorică inferioară. Aceste trei caracteristici influențează în mod hotărâtor aprinderea și stabilitatea arderii deșeurilor municipale și de aceea ele trebuie cunoscute cât mai exact, pe lângă alte informații.

2.1.1. Caracteristici principale

Caracterizarea deșeurilor menajere în prezent, în România, se poate face, din punct de vedere a temei abordate, în principal, prin:

- masa specifică [kg/m³]
- umiditate [%]
- puterea calorică [kJ/kg sau kcal/kg]
- raportul carbon / azot [C/N]

Masa specifică și raportul C/N sunt absolut necesare pentru studiile legate de depozitare, transport și posibilitățile de valorificare a fracției degradabile.

2.1.1.1. Masa specifică a deșeurilor

Prin masa specifică a deșeurilor se înțelege greutatea unității de volum, în starea de agregare în care se găsesc acestea depuse.

Datorită formelor multiple de prezentare, se determină densități diferite și anume, masa specifică în recipient, masa specifică în depozit cu tasare sau masa specifică în depozit fără tasare, etc.

De exemplu, în cazul deșeurilor menajere masa specifică de referință are, în general, o tendință de scădere, datorită creșterii continue a procentului deșeurilor cu masă specifică mică (hârtie, cartoane, ambalaje diverse, plastice, etc.) și scăderea procentajului de materiale inerte (zgură, cenușă, pământ, moloz, etc.) ca urmare a îmbunătățirii gradului de confort a locuințelor.

Media în Europa variază între 350 și 250 kg/m³ în unele localități chiar mai puțin. De pildă la Paris, masa specifică este în jur de 100 kg/m³ cu o oarecare tendință de creștere ca urmare a introducerii în ultimul timp, a colectării diferențiate a hârtiei, cartoarelor, etc. În țara noastră deșeurile menajere au masă specifică relativ mare, în special datorită procentului ridicat de deșeuri fermentabile (vegetale și animale) cât și a umidității ridicate a acestora. Masa specifică variază între 300 și 350 kg/m³. În Tabelul 2.1 sunt indicate densitățile specifice medii ale deșeurilor menajere în stare afânată, în diferite țări de pe glob, observându-se, în general, că țările cu un nivel de trai mai ridicat au deșeuri menajere cu masă specifică mai redusă decât cele cu un nivel mai scăzut.

Tabelul 2.1. Masa specifică medie a deșeurilor menajere din diferite țări

Nr. crt.	Țara	Masa specifică (kg/m ³)
1	Canada	120
2	Cehia	250-300
3	Germania	210-230
4	Danemarca	150-250
5	Marea Britanie	150-250
6	Finlanda	100-150
7	Franța	120-180
8	Elveția	120-200
9	Israel	250
10	Suedia	140-200
11	Polonia	250-350
12	Norvegia	100-220
13	S.U.A.	200-300
14	Rusia	350-450
15	România	300-350

Tabelul 2.2 prezintă densitățile specifice medii ale principalelor componente ale deșeurilor menajere.

Tabelul 2.2. Masa specifică medie a principalelor componente ale deșeurilor menajere

Nr. crt.	Componentii deșeurilor menajere	Masa specifică (kg/m ³)	
		Uscate	Umede
1	Resturi alimentare	300	800
2	Hârtie, cartoane	100	750
3	Textile	200	650
4	Piele	300	450
5	Materiale plastice	50	50
6	Deșeuri de lemn (talaz)	200	900

7	Cauciuc	3500	3500
8	Oase	400	450
9	Metale	2500	2800
10	Sticlărie	600	750
11	Ceramice	500	650
12	Cenușă	400	700
13	Zgură	600	700
14	Pământ	400	700

2.1.1.2. Umiditatea deșeurilor

Pe lângă influența pe care o are asupra densității specifice a deșeurilor menajere, umiditatea are influență directă atât asupra puterii calorifice, deci implicit asupra procesului de ardere, cât și a proceselor de fermentare, când deșeurile sunt destinate formării compostului.

Umiditatea totală a deșeurilor se exprimă matematic prin formula [21]:

$$W_t = W_r + \frac{W_h \cdot (100 - W_r)}{100} \quad [\%] \quad (2.1)$$

în care: W_t reprezintă umiditatea totală a deșeurilor, în %,

W_r reprezintă umiditatea relativă, în %,

W_h reprezintă umiditatea higroscopică, în %.

Umiditatea relativă este reprezentată de conținutul de apă care se poate îndepărta prin evaporarea în aer liber la temperatura de 16 – 20 °C în condițiile unei umidități relative a aerului de circa 50 %.

Umiditatea higroscopică sau absolută, reprezintă conținutul de apă din deșeurile care nu poate fi îndepărtată decât prin uscarea în etuva de laborator la temperatura de 105 °C. De exemplu, umiditatea totală a deșeurilor menajere variază în general între 25 și 60 % masice, fiind mai mare vara datorită procentului mare de vegetale, ce sunt umede. Ca tendință generală se remarcă o scădere în timp a umidității deșeurilor menajere în medie cu circa 0,25 % pe an. Oricum, intervalul valoric este foarte mare și influențează foarte mult calitatea deșeurilor. Umiditatea totală a deșeurilor menajere românești este în jur de 55 – 60 % masice, comparativ cu 25 – 30 % masice, cât se înregistrează pentru țările din vestul Europei [21].

2.1.1.3. Puterea calorifică a deșeurilor

Prin puterea calorifică a deșeurilor menajere, se înțelege cantitatea de căldură degajată prin arderea completă și perfectă a unității de masă de deșeurile brute, exprimată în kJ/kg sau kcal/kg.

Ca orice alt combustibil, deșeurile au o putere calorifică superioară (H_s) și o putere calorifică inferioară (H_i). Puterea calorifică superioară presupune că vaporii de apă formați în urma arderii au fost condensați și înainte de evacuarea gazelor de ardere au restituit căldura de evaporare pentru valorificare. Deoarece în incinerare, vaporii de apă formați sunt evacuați la cos împreună cu gazele de ardere, fără a putea utiliza respectiva căldură latentă de evaporare, rezultă că ceea ce caracterizează de fapt deșeurile menajere este puterea calorifică inferioară (H_i). De obicei se referă la proba brută (H_i^b) sau proba uscată în aer (H_i^a).

Această putere calorică este destul de greu de determinat, deoarece deșeurile menajere au o compoziție foarte eterogenă și variază în mod cu totul aleatoriu în funcție de numeroși factori. Pentru determinarea unei valori medii cât mai apropiate de realitate, se cunosc mai multe metode, care conduc la rezultate acceptabile.

Metodele cele mai folosite pentru determinarea puterii calorifice sunt următoarele:

a) *Măsurarea directă a puterii calorifice cu ajutorul calorimetrului.*

Din proba de laborator pregătită pentru analize chimice se ia 1 kg de deșuri și se arde în bomba calorimetrică, prin care se obține puterea calorică superioară (H_s).

Puterea calorică inferioară (H_i) se obține printr-un coeficient de corecție, calculat conform relației:

$$H_i = (H_s - 5,83 \cdot W) \cdot 4,18 \text{ [kJ/kg]} \quad (2.2)$$

în care: H_i reprezintă puterea calorică inferioară,

H_s reprezintă puterea calorică superioară,

W reprezintă procentul de apă în greutate a materialului prelevat pentru proba.

Procentul de apă în greutate a materialului prelevat pentru probă se determină astfel:

$$W = W_t + 2700 \cdot H \text{ [%]} \quad (2.3)$$

unde: W_t reprezintă umiditatea totală (procentul masic al apei din combustibil),

H reprezintă procentul masic în hidrogen al combustibilului.

În practică se utilizează formula aproximativă:

$$H_i = [H_s - 6 \cdot (W_t + 2700 \cdot H)] \cdot 4,18 \text{ [kJ/kg]} \quad (2.4)$$

Această metodă precisă de determinare a puterii calorifice inferioare are dezavantajul de a fi efectuată doar pe eșantioane mici, deci se impune un număr mare de determinări și o pregătire foarte corectă a probelor analizate [21].

b) *Calculul puterii calorifice medii pe baza puterii calorifice a componentelor deșeurilor*

Această metodă permite calcularea rapidă a puterii calorifice, prin efectuarea mediei ponderate a tuturor componentelor, care aduc aport caloric. Cunoscând participările masice $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ ale componentelor deșeurilor (μ_1 - resturi alimentare, μ_2 - hârtie, μ_3 - sticlă, etc.) și puterile calorifice inferioare corespunzătoare h_1, h_2, \dots, h_n ale acestora, se stabilește puterea calorică a deșeurilor menajere, astfel:

$$H_i = \frac{1}{100} \cdot (\mu_1 \cdot h_1 + \mu_2 \cdot h_2 + \dots + \mu_n \cdot h_n) - \frac{W}{100} \cdot 600 \cdot 4,18 \text{ [kJ/kg]} \quad (2.5)$$

Această metodă destul de rapidă și ușor de aplicat, care poate fi folosită și pentru deșeurile periculoase, are dezavantajul unei aproximații mari datorită limitelor mari de variație a compoziției și respectiv a puterii calorifice inferioare corespunzătoare, pe sorturi. Rezultatul reprezintă doar o informare generală asupra valorii puterii calorifice inferioare reale.

În Tabelul 2.3 este redată puterea calorică inferioară a componentelor (sorturilor) deșeurilor menajere.

Tabelul 2.3. Puterea calorică inferioară a componentelor deșeurilor menajere

Nr. crt.	Componenți	H_i (kJ/kg)
1	Resturi alimentare	15000-20500
2	Hârtie, cartoane	16000-18000
3	Textile	16000-19800
4	Deșuri de lemn	18000-20600

5	Plastice	29200-37600
6	Oase	16000
7	Policlorură de vinii	40500
8	Polietilenă	45000

c) *Metode indirecte de determinare a puterii calorifice a deșeurilor menajere*
Astfel de determinări se realizează în instalațiile de incinerare, pe baza căldurii recuperate și a pierderilor în instalație. Formula de calcul este următoarea:

$$H_i = \frac{Q_r - Q_p}{M} \text{ [kJ/kg]} \quad (2.6)$$

în care: H_i reprezintă puterea calorifică inferioară, în kJ/kg,

Q_r reprezintă cantitatea de căldură recuperată, în kJ

Q_p reprezintă cantitatea de căldură pierdută în instalații, în kJ și cuprinde:

- căldura pierdută prin gazele de ardere evacuate la coș,
- căldura pierdută în zgură și cenușă,
- căldura înmagazinată de materialele care nu ard (metale, etc.),

M reprezintă masa deșeurilor incinerate în perioada de determinare a puterii calorifice, în kg.

Această metodă are avantajul de a se putea aplica pe instalațiile existente și de a fi foarte aproape de condițiile de exploatare industrială. În schimb are dezavantajul de a necesita măsurători termotehnice foarte complexe și de durată.

Puterea calorifică a deșeurilor menajere românești este situată în jurul valorii de 2650-3000 kJ/kg (615 - 700 kcal/kg) față de 8360 kJ/kg, cât este puterea calorifică a deșeurilor menajere din Franța și Germania, în stare inițială, adică cu umiditatea totală înglobată.

2.1.1.4. Raportul carbon / azot (C/N)

Determinarea acestui raport este foarte necesară în special pentru deșeurile menajere, pentru cunoașterea stadiului de fermentare a deșeurii menajere și transformarea acestuia în compost. În deșeurii menajere există germeni de microorganisme termofile, de ordinul miliardelor de germeni pe gram de deșeu, care intră rapid în fermentație. Prin menținerea la o temperatură de 60 - 70 °C, are loc distrugerea germenilor patogeni. Raportul C/N se determină în laborator pe probe luate din diferite puncte ale deșeurii menajere supus fermentării.

Pentru dozarea carbonului organic există mai multe metode. Metoda Pierre-Henry Pall este cea mai des aplicată. În urma unor serii de analize efectuate a rezultat că raportul C/N se situează între următoarele limite: pentru deșeurii menajere proaspăt raportul C/N este cuprins între 20 și 35; pentru compost raportul C/N este cuprins între 10 și 25; pentru un compost bun raportul C/N este cuprins între 15 și 18; pentru un sol bun de cultură raportul C/N = 10.

2.1.2. Evaluarea producției de deșeuri

Cantitatea și calitatea deșeurii menajere depind, conform [30], de:

- nivelul de industrializare și de tehnicitate atins de comunitatea umană, doi parametri ce influențează atât asupra cantității cât și calității și structurii deșeurii generate;

- nivelul de trai și civilizația populației, cantitatea de deșeuri crescând o dată cu creșterea acestora;
- gradul de aplicare a noilor metode de condiționare a mărfurilor precum modul de ambalare și de livrare către consumatorii finali a diferitor produse finite; crescând nivelul de condiționare se constată o creștere a calității deșeurilor, adică crește aportul masic al constituenților cu putere calorică ridicată, cum ar fi hârtia și plasticul;
- climatul preponderent și anotimpurile, care influențează îndeosebi umiditatea totală a deșeurilor;
- mișcarea sezonieră și ocazională a populației în perioadele de vacanță, concedii, sărbători, sfârșit de săptămână;
- mișcarea permanentă a populației între localități, care ține de sfera de atracție a localităților urbane mari asupra populației rurale și din localitățile urbane mici. De exemplu, analizele statistice au evidențiat faptul că, în București, la nivelul anului 2002, pe lângă populația stabilă ce se cifrează la 1 921 751 locuitori, zilnic tranzitează un număr de aproximativ 300 - 400 mii de persoane, care sigur își vor aduce aportul la cantitatea totală de deșeuri municipale.

Evaluarea producției de deșeuri se face cu formula lui E.V. Peterson, care consideră că această producție este funcție de gradul de industrializare, de rata de creștere a populației și de eficacitatea măsurilor de control. Formula nu oferă cifre absolute ci doar valori de referință față de un an de bază [21, 30].

$$W_{pr} = (1 + ht) \cdot [(1 - b) \cdot e^{gt} + b] \cdot e^{rt} \quad (2.7)$$

unde: W_{pr} reprezintă funcția ratei de producție a deșeurilor;

h reprezintă rata dezvoltării industriale, exprimată în funcție de productivitatea pe cap de locuitor în anul de bază,

b reprezintă producția de deșeuri pe cap de locuitor în anul de bază,

g reprezintă factori care exprimă eficiența măsurilor de control și limitare a poluării;

r reprezintă rata creșterii populației,

t reprezintă timpul de la anul luat ca bază de calcul, în ani.

Cunoașterea cantității de deșeuri menajere produsă într-o aglomerare urbană într-o perioadă determinată, de regulă 1 an, are o importanță deosebită atât pentru determinarea filierelor de tratare a deșeurilor cât și pentru evaluarea efortului financiar și social pe care comunitatea trebuie să-l depună. În general, cunoașterea cantității totale de deșeuri este rezultatul unor măsurători și studii teoretice și experimentale. Pentru aprecierea cantităților de deșeuri se folosesc doi indicatori:

cantitatea medie anuală exprimată în kg/(loc·an);

cantitatea medie zilnică exprimată în kg/(loc·zi).

Evaluarea producției zilnice se stabilește cu relația:

$$Q_{med.zi} = q \cdot N \cdot 10^3 [t/zi] \quad (2.8)$$

unde: $Q_{med.zi}$ reprezintă cantitatea medie de deșeuri menajere, în t/zi,

q reprezintă indicele mediu de producere a deșeurilor în kg/(loc·zi),

N reprezintă numărul de locuitori luat în calcul, în cifre absolute.

Se apreciază că indicele q variază între 0,5 și 1,5 kg/(loc·zi), în funcție de gradul de dezvoltare socio-economic al comunității luate în calcul, de nivelul de trai, etc.

Cantitatea medie de deșeuri menajere care trebuie evacuată în 24 de ore se calculează cu relația:

$$Q = \frac{Q_i \cdot N_i}{310} [m^3] \quad (2.9)$$

unde: Q_I reprezintă cantitatea medie de deșeuri produse de un locuitor într-un an, în m^3 ,

N_I reprezintă numărul de locuitori din localitatea unde se face determinarea, în cifre absolute,

310 reprezintă numărul de zile lucrătoare apreciate într-un an destinate evacuării acestor deșeuri.

Cantitatea reală de deșeuri care se produce în 24 de ore se calculează cu relația:

$$Q_r = \frac{Q_I \cdot N_I}{310} \cdot C \quad [m^3] \quad (2.10)$$

unde: Q_I , N_I și 310 au aceeași semnificație ca în relația (2.9), iar C este o constantă având valori cuprinse între: $C = 1,25$ pentru deșeuri menajere și $C = 1,6$ pentru deșeurile stradale.

În cazul României la nivelul anului 1998, valoarea indicelui mediu de producere a deșeurilor urbane a fost $q = 0,83 \text{ kg}/(\text{loc}\cdot\text{zi})$, comparabil cu țările din Comunitatea Europeană, $q = 0,9 - 1,4 \text{ kg}/(\text{loc}\cdot\text{zi})$.

2.1.3. Compoziția deșeurilor menajere

Principala caracteristică a deșeurilor menajere este marea lor heterogenitate, cu variații de la o localitate la alta în funcție de anotimp, de poziția geografică, de gradul de dezvoltare al societății, de specificul și nivelul vieții, etc. Totodată, compoziția fizico-chimică a deșeurilor este variabilă în timp, ceea ce face necesară determinarea unei compoziții medii pe an, sezoane, etc, mai ales când se pune problema valorificării acestora [1], [38].

Deșeurile menajere se compun din următoarele fracții constituente:

- resturi alimentare;
- hârtie, carton;
- textile;
- lemn;
- plastic, cauciuc;
- oase;
- cenușă, zgură, moloz;
- fracții fine, diverse.

Aceste materiale componente ale deșeurilor menajere sunt grupate după caracteristicile lor principale în:

- materiale combustibile (hârtie, carton, textile, lemn, plastic, cauciuc, oase, etc);
- materiale inerte (sticlă, ceramică, metale);
- materiale fine (fracție fină): cenușă, zgură, pământ, etc;
- materiale ce sunt interzise a fi arse.

O astfel de grupare a părților componente ale deșeurilor dă posibilitatea ca, pe baza ponderii cu care intervine fiecare categorie, să se stabilească direcțiile către care trebuie îndreptate eforturile în vederea valorificării superioare a acestora. Trebuie avută în vedere în mod deosebit, schimbarea în timp a compoziției deșeurilor menajere. Această schimbare s-a derulat în general în sensul scăderii procentului de materiale organice fermentabile și a creșterii ponderii de materiale combustibile. În prezent s-a observat o oarecare încetinire și uneori chiar inversare de sens ca urmare a tendințelor generale de introducere a reciclării și colectării diferențiate a hârtiei, cartoanelor, textilelor și plasticelor.

În Tabelul 2.4 este prezentată compoziția deșeurilor menajere din România la nivelul anului 1998.

Tabelul 2.4. Compoziția medie a deșeurilor menajere în România

Componente	Procentaj (%)
Deșeuri vegetale	70
Hârtie, carton	6
Plastic	3
Textile	3
Metale	4
Sticlă	4
Fracție fină și diverse	10

Comparativ, în Tabelul 2.5 este prezentată compoziția deșeurilor menajere în câteva țări industrializate.

Tabelul 2.5. Compoziția medie a deșeurilor menajere din principalele țări industrializate (%)

Component	SUA	CE	Japonia
Hârtie, carton	39,9	25,3	45,3
Materii plastice	7,7	7	8,3
Sticlă	6,9	8,5	1
Metale	8,3	4,1	1,2
Deșeuri vegetale	28,8	40,3	33,3
Alte materiale	8,4	14,8	10,7

La determinarea compoziției deșeurilor menajere o importanță deosebită trebuie acordată modului cum se face prelevarea probelor medii, pentru ca acestea să fie reprezentative. Astfel:

- se stabilesc traseele de colectare a deșeurilor menajere, astfel încât proba să fie reprezentativă pentru o anumită categorie de imobile (blocuri cu încălzire centrală, locuințe individuale, școli, unități comerciale, piețe, etc.) sau a unei anumite zone din localitatea respectivă,
- cantitatea de deșeuri menajere colectate pentru probele medii trebuie să fie de aproximativ 2 – 4 % din cantitatea zilnică produsă în zona respectivă,
- deșeurile menajere ce se vor colecta pentru analiza de probe medii sunt prelevate din cele produse în ultimele 24 ore, pentru a preîntâmpina intrarea în fermentație a acestora,
- colectarea se va face în vehicule fără compactare pentru a păstra pe cât posibil masa specifică inițială, caracteristică în starea afânată. Este de preferat ca astfel de analize să se facă lunar și numai în cazuri excepționale, trimestrial sau semestrial (vara și iarna).

Vehiculul colector de deșeuri pentru probele medii este cântărit plin și gol, astfel încât prin diferență se poate stabili greutatea probei, iar prin raportarea acesteia la volumul deșeurilor, se determină masă specifică a acestora, astfel:

$$\gamma = \frac{M_1 - M_2}{V} \quad [\text{t/m}^3] \quad (2.11)$$

în care: γ reprezintă masa specifică a deșeurilor menajere, în t/m^3 ,

M_1 reprezintă masa vehiculului plin, în tone,

M_2 reprezintă masa vehiculului gol, în tone,

V reprezintă volumul deșeurilor menajere, stabilit în funcție de dimensiunile vehiculului, în m^3 .

Determinarea compoziției se face de regulă la groapa de gunoi controlată pe o platformă special amenajată, într-un loc protejat de intemperii. După descărcarea

deșeurilor din vehicul pe platforma exterioară, se face sortarea probei pe elemente componente. Deșeurile sunt trecute mai întâi prin ciurul cu ochiuri de 25 mm și apoi prin cel cu ochiuri de 5 mm. Fracțiunea rămasă pe ciurul cu ochiuri de 25 mm se separă manual în elemente componente. În continuare se cântăresc separat fiecare din componentele deșeurilor menajere, inclusiv fracțiunile rămase după ciurul cu ochiuri de 25 mm și cel cu ochiuri de 5 mm.

Se compară suma maselor componentelor deșeurilor cu masa totală a probei astfel:

$$M_1 - M_2 \approx m_1 + m_2 + \dots + m_n \text{ [t]} \quad (2.12)$$

Ponderea masică cu care intervine fiecare component în cadrul probei analizate se determină astfel:

$$\frac{m_i}{M_1 - M_2} \cdot 100 = \mu_i \text{ [%]} \quad (2.13)$$

în care: m_i reprezintă componentele masice parțiale ale fracțiilor în care a fost sortat deșeurul.

Prelevarea probelor pentru efectuarea analizelor chimice și a puterii calorifice se face în aceleași condiții de colectare indicată, cu precizarea că dintr-un autovehicul cu deșeuri colectate se va lua o cantitate de 150 – 200 kg. Trebuie asigurată apoi o bună omogenizare a probei prin amestecare, operație ce se face pe platforma de descărcare. În laborator, deșeurile prelevate pentru probă, se usucă într-o etuvă la 105 °C, obținându-se umiditatea totală prin diferența de greutate. Din deșeurile uscate se separă materialele sterile (metale, pietre, etc.) care nu aduc aport caloric. Se macină partea rămasă cu o moară cu cuțite până se ajunge la un material cu aspect lănos. Din aceste materiale se separă o cantitate de 10 kg de deșeuri bine amestecate în prealabil, care, măcinate într-o moară cu bile, apare ca un produs pulverulent, din care se separă apoi o cantitate de 1 kg ce urmează a fi măcinată într-o moară prevăzute cu cuțite cu ochiuri foarte fine. Acest material va servi pentru efectuarea analizelor chimice și a puterii calorifice. Prin arderea într-un cuptor de laborator a materialului măcinat fin, se determină greutatea procentuală a cenușii. Prin scăderea procentului de cenușă și a umidității, se obține componenta masică de material uscat, adică masa anhidră. În continuare, pe această componentă se fac analize de laborator pentru obținerea conținutului de carbon, hidrogen, azot, sulf, clor, potasiu, etc. După efectuarea mai multor analize de laborator, se consideră bune cele care nu diferă cu mai mult de 2 %. Din rezultatul a 3 probe se face apoi media.

2.1.3.1. Analiza imediată și elementară a deșeurilor

Este important să se cunoască analiza imediată și respectiv analiza elementară a deșeurilor menajere pentru a decide care sunt filierele de tratare a deșeurilor. În Tabelele 2.6 și 2.7 se prezintă analiza imediată, respectiv analiza elementară a deșeurilor menajere [79].

Tabelul 2.6. Analiza imediată a deșeurilor menajere, % masice

Component	Umiditate W [%]	Materii volatile V [%]	Carbon fix C [%]	Necombustibile [%]
Deșeuri organice	70	21,4	3,6	5
Hârtie	10,2	75,9	8,4	5,4
Carton	5,2	77,5	12,3	5
Plastic	0,2	95,8	2	2

Textile	10	66	17,5	6,5
Cauciuc	1,2	83,9	4,9	9,9
Piele	10	68,5	12,5	9
Lemn	20	68,1	12,5	9
Sticlă	2	-	-	96-99

Tabelul 2.7. Analiza elementară a deșeurilor menajere, % masice

Component	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	Cl [%]	S [%]	Umiditate [%]	Cenușă [%]	H _i [kJ/kg]
Carton	36,79	5,08	35,41	0,11	0,12	0,23	20	2,26	26 000
Hârtie	32,93	4,64	32,85	0,11	0,13	0,21	16	13,13	22 850
Plastic	56,43	7,79	8,05	0,85	3	0,29	15	8,59	48 400
Cauciuc	43,09	5,37	11,57	1,34	4,97	1,17	10	22,49	32 250
Lemn	41,20	5,03	34,55	0,24	0,09	0,07	16	2,82	29 000
Textile	37,23	5,02	27,11	3,11	0,27	0,28	25	1,98	27 600
Deșeuri de grădină	23,29	2,93	17,54	0,89	0,13	0,15	45	10,07	16 750
Elemente fine	15,03	1,91	12,15	0,5	0,36	0,11	25	44,9	10 850

În Tabelul 2.8 este prezentată analiza elementară a principalelor materiale plastice [79].

Tabelul 2.8. Analiza elementară a materialelor plastice [21], % masice

Material	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	Cl [%]	S [%]	Umiditate [%]	Cenușă [%]	H _i [kJ/kg]
Polietilena	84,4	14,1	-	0,07	0,03	-	0,2	1,2	45 700
PVC	45	5,6	1,6	0,1	0,1	45,3	0,2	2,1	22 700
Polistiren	86,7	8,4	4	0,2	0,02	-	0,2	0,48	38 100
Poliuretan	63,1	8,3	17,6	6	0,02	2,4	0,2	4,38	26 000

În Tabelul 2.9 este prezentată compoziția elementară a deșeurilor menajere din țara noastră.

Tabelul 2.9. Analiza elementară a deșeurilor menajere din România [21]

Component	Procentaj [%]
Carbon (C')	11,9
Hidrogen (H')	1,49
Oxigen (O')	11,92
Azot (N')	0,07
Umiditate (W')	54,9
Cenușă (A')	19,72
Putere calorifică inferioară (H' _i)	2 650

Ținând cont de compoziția elementară a deșeurilor menajere, se poate calcula puterea calorifică inferioară a acestora cu ajutorul relației următoare [21]:

$$H_i = 2,336 \cdot [145 C + 610 \cdot (H_2 - \frac{1}{8} O_2) + 40 S + 10 N] \quad [\text{kJ/kg}] \quad (2.14)$$

unde: *C, H, O, S și N* - reprezintă procentul acestor elemente chimice în compoziția deșeurilor menajere.

2.1.3.2. Conținutul în metale grele

O importanță deosebită în tratarea deșeurilor menajere se acordă conținutului lor în metale grele. Aceste metale sunt nocive având un impact negativ atât asupra omului cât și asupra mediului. Din această cauză se urmărește ca ponderea lor, atât în deșeurile menajere cât și în cea a subproduselor lor, cenușă sau compost, să fie cât mai mică [15], dar oricum cunoscută și controlată. Principalele metale grele sunt plumbul (Pb), cadmiul (Cd) și mercurul (Hg). Aceste componente sunt prezente atât în compoziția deșeurilor menajere și periculoase, cât și în cea a produselor rezultate din incinerarea sau coincinerarea deșeurilor periculoase și a deșeurilor menajere.

Principalele metale grele ce se găsesc în deșeurile menajere sunt tratate în cele ce urmează.

Cadmiul (Cd) este un metal toxic ce se găsește în natură, atât în stare naturală, cât și sub forma unor compuși chimici. El este conținut îndeosebi în noroiul apelor uzate, și în îngrășămintele chimice fosfatice. Conținutul relativ mare de cadmiu conduce, de-a lungul anilor, la contaminarea terenurilor agricole. Acidificarea solului conduce, de asemenea, la sporirea concentrației în cadmiu.

La acțiunea cadmiului sunt expuși unui risc mărit în special acei indivizi care consumă cu regularitate, în cantități mari, alimente bogate în cadmiu cum ar fi: rinichi de animale, alimente de origine vegetală provenite de pe soluri poluate și nu în ultimul rând fumătorii, prin inhalarea fumului de țigară, ce conține cantități însemnate de cadmiu.

Populație absoarbe zilnic din mediu între 1 și 9 mg de cadmiu. Această cantitate variază de la un individ la altul, în funcție de gradul de absorbție propriu organismului și tipul poluării la care este supus.

Nivelul de la care se consideră că apare o deteriorare în timp a sănătății oamenilor (afecțiuni ale rinichilor) este atunci când se depășește zilnic, în medie 10 - 15 mg, pe o perioadă mai mare de timp. În această situație se atinge pragul critic. Cadmiul se depune mai ales în organele interne vitale, cum sunt ficatul și rinichii, unde se acumulează cu vârsta, apărând în timp primele simptome de disfuncționalitate. Concentrațiile de cadmiu nu produc numai disfuncționalități renale, dar influențează în egală măsură și țesutul osos.

Astfel, în Japonia, în anumite regiuni s-a descoperit sindromul maladiei itai-itai. Grupul de subiecți supuși analizei a prezentat nu numai disfuncții ale aparatului renal, ci și efecte asupra sistemului osos, având un efect puternic cancerigen. Se estimează că procentul de cadmiu absorbit în doze moderate ce determină în timp creșterea concentrației critice în ficat este inferior la femei față de bărbați. Concentrațiile ridicate de cadmiu din zone bogate în surse de poluare nu impun neapărat ca acest element să se regăsească în organisme ce trăiesc în apropiere. Multe specii vegetale și-au dezvoltat o toleranță la cadmiu. Totuși s-a observat că poluarea datorată acestui metal toxic a crescut foarte mult comparativ cu secolul trecut.

O estimare brută a fracțiilor de cadmiu din aer emise de la o centrală de incinerare a deșeurilor menajere urbane se poate face în două moduri. Una din căi este măsurarea fracțiilor de cadmiu din gazele arse emise în atmosferă de o astfel de centrală, iar a doua cale o constituie convertirea valorii fracțiilor de cadmiu din gazele de ardere în rate de depozitare a cadmiului în zonele învecinate

incineratorului. Astfel 1 mg/m^3 de cadmiu este estimat ca fiind echivalentul unei depozități de $1,6 \text{ g/(ha}\cdot\text{an)}$.

Ratele de depozitare a cadmiului în vecinătatea unui incinerator dintr-un mediu rural din Germania sunt de aproape $20 \text{ g/(ha}\cdot\text{an)}$ în cazul unui incinerator clasic și scade la $10 \text{ g/(ha}\cdot\text{an)}$ în cazul unui modern. Prima valoare corespunde unei concentrații în aer de până la 10 ng/m^3 iar a doua pentru maximum 5 ng/m^3 , încadrându-se astfel în limitele normale, care nu supun sănătatea oamenilor unui risc. În cazul unui incinerator amplasat în mediul urban, concentrațiile de cadmiu se încadrează în general și ele în limita valorilor amintite, așa încât concluzia rămâne valabilă și în acest caz.

În general se poate spune despre o centrală modernă de incinerare a deșeurilor că, din punct de vedere al emisiilor și depunerilor de Cd, aceasta nu constituie pentru mediul ambiant un element de poluare important care să afecteze sănătatea oamenilor, dar se impune o monitorizare atentă și periodică. Programul Națiunilor Unite pentru mediul înconjurător recomandă înlocuirea în viitor pe cât posibil a cadmiului (Cd) în industrie cu alte metale.

Plumbul (Pb) este mai ales utilizat în fabricarea bateriilor, coloranților, cablurilor și aditivilor din carburanți. Emisiile naturale de plumb în atmosferă la nivel mondial sunt de 25000 tone (1992). Turnătoriile și centralele de incinerare a deșeurilor urbane constituie alte surse de poluare antropice ce trebuie luate în considerare.

Contaminarea ființelor umane cu plumb se realizează pe cale indirectă din alimente, din atmosferă și apă. Pentru copii praful poate constitui o sursă importantă de contaminare, fiind o sursă foarte periculoasă. Aproape 90 % din plumbul conținut în atmosferă provine de la emisiile gazoase din echipamentul autovehiculelor. Concentrația de plumb din atmosferă diferă foarte mult luând în considerare zonele urbane și respectiv cele rurale. Astfel, concentrația de plumb din zonele urbane este de 1 mg/m^3 , față de circa $0,2 \text{ mg/m}^3$ în zonele rurale. În apropierea autostrăzilor, a zonelor industriale, caracterizate prin prezența oțelăriilor, concentrațiile de plumb din atmosferă sunt mult mai ridicate. Concentrațiile de plumb din apa potabilă sunt, în general, inferioare valorii de 1 mg/l .

Organizația Națiunilor Unite pentru Produse Alimentare și Agricultură (FAO) și Organizația Mondială a Sănătății (OMS) a propus ca limita maximă de expunere pentru populație să fie de 400 mg/zi , valoare care trebuie redusă în cazul copiilor. La adulți ingerarea de plumb datorată apei este de 10 mg/zi , dar se constată o intensificare de expunere în regiunile de apă dulce, unde plumbul este utilizat în țevile pentru aducțiune.

Absorbția plumbului prin intestine este de 10 % la adulți, în timp ce la copii poate să ajungă și până la 50 %. Prin plămâni absorbția este de circa 50 % la persoanele adulte. La populația din zonele urbane circa 30 % din absorbția plumbului se realizează pe calea respiratorii.

Plumbul absorbit de organism intră în sânge, care îl vehiculează prin toate țesuturile, ajungând la cele osoase, unde este stocat aproape în totalitate. Plumbul este biologic activ în sânge și constituie un indicator care permite depistarea eventualelor îmbolnăviri ale organismului. Valorile medii de plumb din sânge se situează în intervalul $6\text{-}22 \text{ mg/dl}$. Valorile sporite de Pb determină simptome clinice de intoxicare (otrăvire) cu plumb: colici abdominale, anemii, afecțiuni renale și ale sistemului nervos și mai rar encefalite. Studii recente au dovedit că există un raport cauzal între expunerea și intoxicarea cu plumb și creșterea tensiunii arteriale. Plumbul provoacă diverse afecțiuni biologice dintre care cea mai caracteristică este perturbarea sintezei hemoglobinei.

Mercurul (Hg) este un compus care se găsește în natură sub formă organică și anorganică. După diferite estimări, volumul de mercur emis anual în atmosferă, este de circa 27.000 tone mercur din surse naturale și de circa 10.000 tone mercur, având origine antropogenă.

Mercurul este în principal utilizat la fabricarea clorului și sodei, echipamentelor de laborator, coloranților, produselor agrochimice și a catalizatorilor. De asemenea, mercurul organic este utilizat în industria hârtiei.

Emisia de mercur în atmosferă provine în special de la carierele miniere, din arderea combustibililor, de la industria producătoare de clor, sodă, respectiv hârtie și de la centralele de incinerare a deșeurilor. Concentrațiile de mercur sunt în general scăzute, dar multe din aceste emisii se regăsesc în apă și sedimente. Nivelul mercurului din sedimentele din mare și din apele dulci sunt în general inferioare pragului de 1 mg/g.

Există pericolul ca în sedimentele marine, compuși neorganici de mercur să fie transformați în metil mercur, proces ce duce la creșterea toxicității metalului și facilitării asimilării sale în lanțul trofic, prin filtrele de alimentare acvatică. Derularea acestui proces a fost cunoscut pentru prima dată în anii '60, când concentrații ridicate de metil mercur s-au găsit în peștii provenind din apele unde s-au deversat cantități de compoziții anorganice de mercur. Ca dovadă, s-a observat o creștere ridicată de mercur la grupurile de populație ce sunt mari consumatoare de pește. Primul caz de intoxicare este ilustrat prin maladia depistată la Minamata, în Japonia, provocată de consumul prelungit și regulat de pește contaminat.

Metil mercurul absorbit din alimente este rapid asimilat și atinge țesuturile organismului, ajungând la creier. Intoxicarea cu metil mercur se manifestă prin afectarea sistemului nervos central, în particular centrul nervos care comandă activitățile senzoriale și de coordonare. Pragul de la care încep să apară primele efecte este de 200 - 500 mg/ml sânge.

De asemenea, cantități importante de mercur se regăsesc și în bateriile autovehiculelor. Alături de cadmiu și plumb, mercurul se găsește direct sau indirect și în deșeurile menajere, constituind astfel o sursă de poluare. Pentru reducerea poluării mediului se impune îndepărtarea din deșeurile menajere a constituenților ce conțin cantități însemnate de mercur, cum ar fi bateriile de la autovehicule. Reciclarea metalelor din deșeuri, în general, este o soluție economică, dar și preventivă.

Limitele între care variază emisia de mercur în cazul incineratoarelor clasice sunt cuprinse între valorile 0,1 și 2,2 mg/Nm³, respectiv între 0,03 și 0,6 mg/Nm³ pentru incineratoarele moderne prevăzute cu sisteme perfecționate de filtrare a gazelor arse.

În tabelele 2.10, 2.11 și 2.12 se prezintă originea metalelor grele în deșeurile menajere cât și distribuția acestora în cazul țării noastre și a Franței.

Tabelul 2.10. Originea metalelor grele în deșeurile menajere

Element	Principalele elemente susceptibile de a le conține	Principalele categorii de deșeuri identificate că le conțin
Bor	Sticlă, ceramică, detergenți, emailuri	Plastic, carton, necombustibile
Cadmiu	Acumulatori, plastic, sticlă colorată, metale	Plastic, deșeuri fermentabile, combustibili, metale
Crom	Metale, textile, piele, vopsele	Sticlă, metale, plastic, necombustibile

Cobalt	Metale (aliaje), sticlă, emailuri, cerneluri	Plastic, hârtie, carton
Cupru	Cabluri electrice, metale, textile	Metale, deșeuri fermentabile, plastic
Nichel	Metale (aliaje), textile, acumulatori nichel - cadmiu, sticlă	Metale, plastic, sticlă, necombustibile
Magneziu	Metale, textile, vopsele, sticlă	Pile, metale, necombustibile
Mercur	Termometre, pile, lucrări dentare, becuri	Deșeuri menajere speciale, deșeuri fermentabile, plastic
Plumb	Acumulatori, gloanțe de vânătoare, conducte vechi de apă	Metale, sticlă, necombustibile
Zinc	Metale, plastic, sticlă, vopsele, hârtie, textile	Deșeuri menajere speciale, metale, necombustibile

Tabelul 2.11. Conținutul în metale grele al deșeurilor menajere din România [37]

Element	Cantitate [mg/kg]
Zn	250
Cu	120
Pb	150
Cr	40
Ni	35
As	1,4
Cd	3
Hg	0,7

Tabelul 2.12. Conținutul în metale grele a deșeurilor menajere din Franța [12]

Element	Cantitate [mg/kg]
Zn	1000
Cu	1048
Pb	795
Cr	183
Ni	48
As	5,1
Cd	4,3
Hg	2,9
Br	14
Co	113
Mg	412
Mo	1

O atenție deosebită trebuie acordată, de asemenea, componentelor acide, provenite din gazele de ardere emise de incineratoarele de deșeuri, ce generează acizi periculoși precum: HCl, HF, H₂SO₄, etc, având un impact negativ asupra mediului înconjurător. În Tabelul 2.13 este prezentată distribuția gazelor acide din deșeurile menajere [1].

Tabelul 2.13. Distribuția elementelor ce determină gaze acide în emisiile produse de incinerarea deșeurilor menajere, în % masice

Constituent al deșeurilor menajere	Cl [%]	S [%]	F [%]
Deșuri fermentabile	8	17	9
Hârtie	4	13	39
Carton	3	7	12
Textile	1	4	2
Textile sanitare	<1	2	1
Plastic	74	9	12
Combustibile	6	5	4
Sticlă	1	3	4
Metale	<1	<1	1
Necombustibile	<1	37	15
Deșuri menajere speciale	<1	<1	<1

O atenție deosebită în tratarea deșeurilor o constituie conținutul de metale grele care sunt deosebit de poluante în special în cenuși sau composturi. Este interesantă repartiția acestor metale în diferitele componente ale deșeurilor menajere, repartiție prezentată în Tabelul 2.14.

Tabelul 2.14. Conținutul de metale grele în deșeurile menajere din Franța [mg/kg]

Deșuri	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	Ba
fine < 8 mm	2011	54	496	187	16	632
fine 8-20 mm	1289	1819	2169	414	8	496
vegetale fermentabile	169	691	353	189	<5	144
hârtie, carton	1880	555	139	137	30	271
textile	648	244	85	314	6	256
sticlă	54	1159	736	1121	3	35
oase	160	10	53	15	<2	63

Tabelul 2.14. Continuare

Deșuri	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	Ba
neclasate combustibile	2826	287	68	49	13	847
neclasate necombustibile	8585	76	657	220	28	1450
material plastic	217	443	577	121	46	222
medii globale pe deșeu	800	500	390	210	<14	210

Aceste date au fost întocmite pe baza studiilor intense efectuate asupra deșeurilor menajere în FRANȚA și conduc la stabilirea ponderilor pe elemente, din totalul de metale grele conținute de deșeurile menajere. Această pondere este redată de Tabelul 2.15.

Tabelul 2.15. Ponderea metalelor grele corespunzătoare deșeurilor menajere în Franța

Denumirea elementului	Ponderea din totalul metalelor grele conținute de deșeul menajer (%)
Zinc Zn	38,00
Plumb Pb	22,10
Cupru Cu	18,80
Crom Cr	4,00
Cadmium Cd	1,90
Bariu Ba	10,70
Nichel Ni	2,10
Cositor Sn	2,10
Argint Ag	-
Mercur Hg	0,09
Arsenic As	0,16
Total	100

Ținând cont de compoziția deșeurilor menajere din România, conținutul în metale grele este mult diminuat cu o pondere medie de aproximativ 30 - 35 % din conținutul de metale grele corespunzător statelor puternic industrializate. Compoziția în metale grele a deșeurilor menajere românești este estimată în Tabelul 2.16.

Tabelul 2.16. Conținutul în metale grele a deșeurilor menajere în România

Element	Cantitate (mg/kg)
Zn	250
Pb	150
Cu	120
Cr	40
Ni	35
As	1,4
Cd	3
Hg	0,7

Principalele surse de metale grele, din deșeurile menajere, sunt:

- baterii și acumulatori – care aduc în deșeurile menajere din totalul de metale grele 90 % din Hg, 45 % din Zn și 20 % din Ni.
- metalele – care aduc în deșeurile menajere din totalul de metale grele 40 % din Pb, 30 % din Cu și 10 % din Cr.
- deșeurile mărunte (< 20mm) - care sunt purtători importanți de Cu, Pb, Ni și Zn.
- hârtia și cartonul - care aduc în deșeurile menajere din totalul de metale grele 20 % din Pb și 10 % din Cr.

2.2. Principalele noxe provenite din incinerarea deșeurilor

În urma procesului de incinerare a deșeurilor menajere, în gazele de ardere apar diferiți poluanți. O parte dintre aceștia se regăsesc și în cazul arderii combustibililor fosili, cum ar fi monoxidul de carbon, dioxidul de carbon, oxizii de sulf, oxizii de azot, particule. Incinerarea deșeurilor generează, pe lângă aceștia și

poluanți caracteristici, precum metalele grele, dioxinele și furanii, compuși ai clorului, compuși ai fluorului, ș.a.

2.2.1. Poluarea prin oxidul de carbon

Emisia noxei oxid de carbon CO în procesele de ardere a materialelor combustibile ce conțin carbon se produce când apar condiții care determină arderea incompletă a acestora. CO este un component activ al smogului umed, foarte dăunător sănătății omului și apare de obicei în gazele de ardere evacuate din instalații de ardere vechi, rudimentare și este aproape absent în noxele evacuate din instalațiile industriale de ardere moderne de mare capacitate.

Oxidul de carbon este un gaz incolor, inodor și insipid, având masa moleculară 28,01 kg/kmol, iar într-un kg de CO se află 0,4287 kg de carbon și 0,5713 kg de oxigen. Este puțin solubil în apă. Mărimile critice de stare sunt temperatura $-140,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ și presiunea 35 bar. Condensat se prezintă ca un lichid transparent și incolor. La presiunea atmosferică condensează la temperatura de $-191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Densitatea în raport cu aerul la aceeași temperatură are valoare apropiată de unitate și, ca urmare, există posibilitatea rapidă de amestecare a oxidului de carbon cu aerul. CO difuzează prin pereții relativ subțiri de fier sau de fontă, în stare incandescentă. Aprins în oxigen sau în aer, arde cu o flacără albastră, puțin luminoasă, transformându-se în dioxid de carbon. La arderea în aer, limita inferioară de aprindere este 12,5 % CO, iar limita superioară este 74,2 % CO. Oxidul de carbon este un reducător puternic, la cald punând în libertate metalul din oxizii metalici corespunzători. Reacționează la temperatură ridicată cu hidrogenul, pe unii catalizatori formând metan (în prezența nichelului), hidrocarburi saturate și nesaturate (în prezența cobaltului) sau alcool metilic (în prezența oxidului de zinc și a urmelor de mangan).

Oxidul de carbon reacționează cu apa sub influența radiațiilor ultraviolete:



În prezența unui fir de platină adus la roșu și în mediu umed se obține dioxid de carbon și hidrogen conform relației:



Oxidul de carbon din atmosferă poate fi transformat în dioxid de carbon de unele plante. Astfel, după Bidwell, viteza de transformare variază între $1,45\text{ }\mu\text{mol}/(\text{dm}^2\cdot\text{h})$ pentru planta de fasole și zero pentru plantele de roșii.

2.2.1.1. Condițiile producerii oxidului de carbon și acțiunea asupra omului

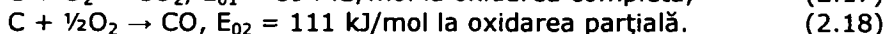
Dacă în timpul arderii există lipsă de oxigen, comparativ cu necesarul stoichiometric, într-o zonă a amestecului combustibil-aer, va rezulta CO, chiar și la temperatură ridicată. Posibilitatea de oxidare ulterioară a CO la o temperatură mai joasă, când apare aportul de oxigen necesar, este mult mai lentă decât formarea CO.

La focarele cazanelor, prezența CO în gazele de ardere evacuate evidențiază în primul rând o dereglare a echipamentului de ardere: arzător, pulverizator, instalația de insuflat aerul de ardere etc. În al doilea rând reprezintă o risipă de combustibil și o emisie poluantă.

Pentru cazanele funcționând pe combustibili lichizi industriali, conținutul de CO din gazele de ardere evacuate nu trebuie să depășească valoarea $0,5\text{ g/MJ}$ de combustibil, la toate regimurile de funcționare. Considerând pentru combustibilii

lichizi un conținut mediu de carbon $C = 86 \%$ și puterea calorică inferioară $H_i = 42$ MJ/kg, condiția menționată, la un exces de aer $\lambda = 1,2$, impune necesitatea ca oxidul de carbon din gazele de ardere să aibă conținutul mai mic ca $0,1 \%$ volumice.

Producerea oxidului de carbon reprezintă și o importantă pierdere energetică. Astfel, teoretic CO se formează în prezența unei cantități de aer egală cu jumătate din cea necesară arderii complete, dar energia termică produsă E_0 este mult mai mică, după cum rezultă din reacțiile:



Oxidul de carbon reacționează cu hemoglobina Hb formând carboxihemoglobina, după următoarea reacția chimică:



Acțiunea toxică a oxidului de carbon a fost evidențiată în anul 1942 de F. Leblanc, dar numai în 1875 Bernard a menționat fixarea CO pe hemoglobina [38] care este o substanță albuminoidă, cristalizabilă, având masa moleculară 67000 kg/kmol. Hemoglobina (Hb) aparține unei clase de pigmenți ai chromoprotidelor care conțin un grup globină (95 %) și un grup prostetic feruginos (5 %). Sângele normal conține 13,7 % hemoglobină. În 5 l de sânge provenit dintr-un organism uman normal se află 700 g hemoglobină și aceasta conține 3 g fier. Oxigenul are o mare afinitate pentru hemoglobină producând un compus numit oxihemoglobina HbO_2 conform relației:



În procesul de oxigenare al sângelui, aerul trece prin peretele endotelial al alveolei pulmonare și se dizolvă în plasmă. Cea mai mare parte din oxigen reacționează cu hemoglobina, în prezența oxigenului dizolvat realizându-se echilibrul chimic:



Această reacție respectă legea maselor. Sângele părăsește plămânul cu o cantitate de oxihemoglobină conform acestei reacții chimice de echilibru. Oxidul de carbon ajunge în organism pe cale pulmonară, dar poate pătrunde și pe cale cutanată, într-o măsură redusă. Oxidul de carbon este deci solubil în plasma sanguină unde reacționează cu hemoglobina, formând carboxihemoglobina, care este mult mai stabilă decât oxihemoglobina. În plus, afinitatea hemoglobinei pentru CO este de circa 200 ori mai mare decât pentru oxigen. Ca urmare, prezența CO în sânge blochează hemoglobina și împiedică mecanismul oxidării sângelui producând anoxemie, adică diminuarea oxigenului vehiculat către celule, ceea ce determină stări de asfixie a țesuturilor, împiedicând astfel desfășurarea principalelor mecanisme de întreținere a vieții.

Oxidul de carbon din sânge deplasează oxigenul din oxihemoglobina conform reacției chimice:



Afecțiunile produse de oxidul de carbon se numesc oxicarbonism, acesta având forme acute sau cronice. Există o cantitate redusă de oxid de carbon în sângele tuturor indivizilor și în special al fumătorilor. Cei mai mulți dintre aceștia nu simt neplăceri, dar uneori oxicarbonismul cronic se manifestă prin cefalee, oboseală, amețeală, tulburări de vedere, vomă, astenie, simptome ce se pot vindeca după o perioadă de timp. Oxicarbonismul acut poate avea caracter de asfixie masivă, putând conduce la comă și moarte sau de asfixie gradată. Aceasta din urmă este caracteristică intoxicațiilor cu CO produse de autovehicule sau de instalațiile de ardere staționare. Oxidul de carbon acționează inițial pur mecanic și efectele sale sunt reversibile. O dată cu apariția unor alterări ale țesuturilor mai fragile se produc

transformări ireversibile care lasă, după dezintoxicare, sechele. Un studiu al mortalității în orașul Los Angeles (SUA) evidențiază că mortalitatea prin infarct miocardic crește ca urmare a unei expuneri continue la concentrații de oxid de carbon de 8 - 14 ppm.

2.2.2. Poluarea prin oxizii de sulf

SO₂ și SO₃ nu reprezintă singurele specii semnificative de SO_x. Monoxidul de sulf SO este important din punct de vedere cinetic în oxidarea compușilor conținând sulf. Specia S₂O poate fi de asemenea importantă. Atât SO cât și S₂O sunt reactivi și instabili la temperatura ambiantă, astfel că nu sunt observați ca produse normale ale combustiei.

2.2.2.1. Anhidrida sulfuroasă SO₂

Dioxidul de sulf mai este denumit și anhidrida sulfuroasă SO₂. Acesta este un gaz incolor, neinflamabil, neexploziv, în concentrații mai mari de 0,3 ppm se poate detecta prin gust, iar în concentrații mai mari de 3 ppm prin mirosul său iritant. Este foarte solubil în apă: spre exemplu la 20 °C, 11,3 g gaz se dizolvă în 100 ml apă. Are masa moleculară M = 64,06 kg/kmol, condensează la -10 °C și mărimile de stare critice sunt temperatura t_c = 157,2 °C și presiunea p_c = 77,7 bar. SO₂ reacționează încet cu oxigenul la 400 °C rezultând trioxid de sulf; în prezența unui catalizator reacția se petrece rapid și la temperatura camerei.

Evacuat în atmosferă, SO₂ reacționează în proporție de 1-2 %/h cu oxigenul sub acțiunea radiațiilor ultraviolete solare rezultând SO₃, care se combină cu vaporii de apă din atmosferă formând acidul sulfuric. În zilele foarte umede, cu ceață, gradul de transformare în acid sulfuric este de până la 15,7 % [33], [26]. De asemenea, plecând de la gazul SO₂ se formează aerosoli de sulfați care însă pot fi spălați de ploaie ce devine astfel acidă. Pentru asigurarea unei diluții și dispersii satisfăcătoare a gazului SO₂ în atmosferă, trebuie să se evacueze gazele de ardere din coșul de fum la o viteză adecvată și la o înălțime convenabilă de la sol. Astfel coșurile la marile centrale termoelectrice pe păcură depășesc frecvent înălțimea de 200 m pentru a emite până în condiții optime de dispersie.

În afară de unii combustibili gazoși, ceilalți combustibili fosili în general conțin sulf. În primul rând arderea cărbunilor și a păcurii, care se folosesc în instalațiile energetice și industriale este responsabilă pentru poluarea mediului prin oxizii de sulf, și conferă aciditate puternică aerului și determină ploile acide [33].

Sulful din combustibil este o componentă care determină poluarea mediului, iar din punctul de vedere al energiei degajate prin ardere, comparativ cu arderea carbonului și hidrogenului nu prezintă interes:



Poluarea datorită noxelor produse de sulf din combustibil se manifestă la distanțe foarte mari de locul unde au fost generate noxele.

Concentrații reduse de dioxid de sulf, de circa 5 ppm, produc primele iritații, deși indivizi mai sensibili pot fi afectați chiar și la concentrații de 1 - 2 ppm. În cantitate mai mare, SO₂ lezează căile respiratorii producând afecțiuni acute care, în unele cazuri, pot deveni ireversibile antrenând decesul. Acidul sulfuric produs în interiorul cavităților umede este mult mai agresiv. O cale de protejare a organismului o constituie reținerea dioxidului de sulf, până la 90-95 %, pe căile superioare ale aparatului respirator [27].

În general, creșterea cantității de dioxid de sulf în atmosferă are ca efect o intensificare a gradului general de morbiditate al populației. La concentrații de dioxid de sulf în aerul orașelor de peste 0,046 ppm (medie anuală) apare o frecvență sporită a maladiilor aparatului respirator la copii de vârstă școlară. La concentrații de 0,52 ppm în prezența și a altor particule solide, crește mortalitatea în general prin sinergism. Dioxidul de sulf și acidul sulfuric irită și sistemul respirator al animalelor, dar acesta din urmă este mult mai toxic ca SO₂. Într-o serie de țări, în special în cele așezate mai la nord, flora specifică este afectată chiar de urme de dioxid de sulf. Dispariția mușchiului și a lichenilor din jurul unor mari orașe din Europa și America este un rezultat vizibil. Dioxidul de sulf absorbit de plante duce la efecte acute și la efecte cronice. Efectele acute care urmează concentrațiilor ridicate și unor expuneri relativ scurte se manifestă prin modificarea culorii, spre culoarea galben-fildeş sau roșu-marونی, a țesuturilor lezate. Efectele cronice, rezultate a unor expuneri prelungite la concentrații scăzute, se manifestă printr-o continuă îngălbenire a frunzișului plantei ca urmare a afectării mecanismului de producere a clorofilei. Se pare că, în cazul efectelor acute, planta se apără transformând dioxidul de sulf în acid sulfuric și apoi în sulfați care se depun în anumite porțiuni ale țesuturilor. În timp însă echilibrul sulfaților se pierde și în sistemul celular al plantei apare acid sulfuric, care atacă celulele. Efectele cronice se datorează excesului de acumulări de sulfați. Dioxidul de sulf în concentrație redusă, de ordinul a 100 - 500 μg/m³, reacționează sinergetic, atât cu ozonul, cât și cu dioxidul de azot, afectând țesutul plantelor, cu atât mai mult cu cât acestea sunt mai sensibile.

Dioxidul de sulf și acidul sulfuric format au acțiune foarte corosivă asupra metalelor, construcțiilor, pielii, hârtiei și textilelor, mai ales dacă umiditatea relativă a aerului depășește 70 %. Atacul materialelor de construcții de către SO₂ se datorează următorului mecanism: SO₂ din atmosferă determină o condensare a vaporilor de apă sub formă de ceață chiar atunci când presiunea parțială a acestora este mai mică decât presiunea de saturație la temperatura respectivă. Fenomenul se explică prin faptul că SO₂ formează o soluție cu apa care, având o tensiune de vapori mai mică decât apa pură, trece ușor în stare de ceață. Fenomenul poate fi favorizat de aerosolii existenți sub formă de particule în fum, care constituie nucleu de condensare. În picăturile fine de ceață cu SO₂ se obține acid sulfuros și oxidarea acestuia la acid sulfuric. Caracterul reducător al SO₂ se manifestă și prin modificarea culorii unor pigmenți de vopsea. Este afectat de exemplu albul de plumb. Carbonatul de calciu, constituent al multor materiale de construcții dintre care unele servesc la opere de artă, este transformat în sulfat de calciu. Efectul distructiv se accelerează prin ploile acide.

În anul 1983 au apărut primele simptome de atacare a pădurilor din Europa de Vest, datorită ploilor acide care acumulează atât poluarea acidă cât și poluarea fotooxidantă [28]. S-a stabilit că aciditatea în atmosferă, de cele mai multe ori, provine în proporție de 2/3 din cauza emisiilor oxizilor de sulf, ceva mai puțin de 1/3 din cauza NO_x, iar restul din cauza unor poluanți ca fluorul sau clorul. Poluarea fotooxidantă se datorează transformării NO_x în prezența hidrocarburilor și a radiațiilor solare [29].

În afară de efectele negative evidențiate anterior, prezența oxizilor de sulf în spațiul atmosferic reduce vizibilitatea când se produc procese fotochimice cu ceață și determină apariția unui miros neplăcut.

2.2.2.2. Anhidrida sulfurică SO₃

În atmosferă, oxidarea SO₂ la SO₃ are loc mai ales printr-un proces fotochimic, deși sunt păreri că ar putea avea loc și procese catalitice. În cadrul

acestor fenomene prezența altor poluanți, cum sunt oxizii de azot sau oxizii metalici, joacă un rol important de accelerare a reacțiilor. Intervin însă și alți factori de influență, cum ar fi concentrația, timpul de staționare în atmosferă, temperatura, umiditatea, intensitatea și distribuția spectrală a radiațiilor [30].

În focarele instalațiilor de ardere trioxidul de sulf, sau anhidrida sulfurică SO_3 , provine din oxidarea dioxidului de sulf conform reacțiilor [31, 32]:



La reacția (2.24) oxigenul atomic O apare în zonele cele mai calde ale flăcării. Este puțin probabil să se obțină O prin disociația oxigenului molecular conform reacției:



În flacără, la temperaturi ridicate, au loc reacții intermediare ce conduc la formarea elementelor foarte reactive (OH, H, CH, C_2 , HO_2) în concentrații net superioare valorii de echilibru termodinamic, cărora li se datorează formarea oxigenului atomic. Oxidarea SO_2 este catalizată prin oxizii de azot. Sulfur, adus la o temperatură suficient de ridicată, împreună cu protoxidul de azot N_2O și oxidul azotic NO, arde strălucitor. Oxigenul atomic eliberat permite oxidarea SO_2 .

Reacția de oxidare (2.25) se deplasează într-un sens sau altul, urmărind concentrațiile și mărimea temperaturii din reactor, constanta de echilibru fiind definită prin relația:

$$K_r = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot (p_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (2.27)$$

unde: p_{SO_3} , p_{SO_2} , p_{O_2} sunt presiunile parțiale ale SO_3 , SO_2 și O_2 în gazele de ardere.

Conform valorilor constantei de echilibru, formarea SO_2 este favorizată de temperaturi ridicate, iar formarea SO_3 de temperaturi mai scăzute. În flacără, cantitatea de SO_2 format depășește în mod normal nivelul dat de expresia de echilibru.

Constanta de echilibru conform relației (2.27), pentru anumite condiții de lucru, se poate determina și ca o funcție $K_p = f(T)$, unde T este temperatura absolută.

Lowrison și Hoppenstall au stabilit experimental o asemenea funcție:

$$\ln K_r = \frac{22600}{RT} - 10,68 \quad (2.28)$$

unde R este constanta universală a gazelor perfecte.

Este evidentă micșorarea constantei K_p prin creșterea temperaturii T. Echilibrul reacției (2.25) se stabilește între temperaturile 1000 °C și 2000 °C. Producția de SO_3 în gazele de ardere este direct proporțională cu rădăcina pătrată a concentrației în oxigen. Reacția se produce numai în prezența catalizatorilor: oxidul de vanadiu, platina, oxidul de fier și oxizii de azot. Suprafețele schimbătoare de căldură din instalațiile de ardere care sunt acoperite cu oxizi de fier, oxizi de crom, sulfati, vanadați alcalini topiți, constituenți ai cenușilor rezultate din arderea combustibilului, sunt excelenți catalizatori chiar la temperaturi inferioare de circa 650 °C. Ca urmare, oxidarea SO_2 în SO_3 , după reacția (2.25) este favorizată ca și desfășurare la temperaturi moderate și decurge cu viteze de reacție relativ scăzute. Practic, în gazele de ardere se găsește 3-5 % din sulfurul inițial conținut în combustibil, sub formă de SO_3 . Formarea SO_3 după reacția (2.24) la temperaturi înalte are loc în flacără în afara echilibrului (2.27). Rezultatul global este rezultanta reacțiilor (2.24) și (2.25), cea de a doua reacție având cea mai mare pondere.

2.2.2.3. Coroziunea sulfurică

În anumite condiții SO_2 se combină cu vaporii de apă, formând acidul sulfuros H_2SO_3 gazos. SO_3 se combină cu vaporii de apă, formând acidul sulfuric H_2SO_4 gazos, conform reacției:



Acești acizi condensează pe pereții a căror temperatură este inferioară temperaturii denumite punct de rouă acid [33]. Această valoare este mult mai ridicată decât temperatura corespunzătoare condensării vaporilor de apă din gazele de ardere, fără SO_3 și SO_2 .

Condensarea vaporilor acizi pe pereții reci determină coroziunea metalelor. Fierul produce mai întâi sulfatul feros de culoare verde. Acesta tinde să se oxideze în sulfat feric, având o colorație variind de la portocaliu la brun, în conformitate cu gradul de hidratare al acestuia. Dacă temperatura pereților din oțel este inferioară punctului de rouă t_r , condensarea se intensifică, iar coroziunea prin acid sulfuric se manifestă deosebit de activ [34]. În practică, pentru a nu apare coroziunea sulfurică, temperatura pereților trebuie să fie cu 5-10 °C mai mare decât temperatura t_r . Ca urmare, vor crește pierderile de energie prin căldura evacuată de către gazele de ardere. În afară de coroziune, datorită condensării vaporilor de SO_4H_2 , în special la coșurile de fum neizolate termic, se favorizează aglomerarea particulelor solide de funingine și cocs zburător. După evacuare, cad în exterior sub formă de fumeroli ce sunt de fapt și la originea ploii acide [35].

Lupta contra coroziunii și poluării acide se face pe trei căi [36]:

- evitarea, respectiv minimizarea formării anhidridelor, în special a SO_3 ,
- neutralizarea acizilor formați,
- evitarea condensării vaporilor de acizi formați.

Evitarea formării practice a anhidridelor înseamnă arderea de combustibili cu un conținut de sulf foarte redus sau nul.

2.2.3. Poluarea prin oxizii de azot

Formarea oxizilor de azot în timpul arderii industriale are loc pe baza azotului din aer (pentru NO -ul termic și NO -ul prompt sau timpuriu) și a azotului conținut în combustibili. Prin emisie de NO_x înțelegem totalul oxizilor de azot formați cu precădere, adică: oxidul de azot NO care reprezintă peste 90 % și dioxidul de azot NO_2 care în general reprezintă sub 5 % [33].

2.2.3.1. Aspecte generale

Azotul formează în special cinci oxizi prin combinarea cu oxigenul:

- monoxidul de azot (oxid de azot, oxid nitric), NO ,
- dioxidul de azot, NO_2 ,
- sesquioxidul de azot (anhidridă azotoasă), N_2O_3 ,
- hemipentoxidul de azot (anhidridă azotică), N_2O_5 ,
- protoxid de azot, N_2O ,

NO este un gaz incolor, care are masa moleculară 30,008 kg/kmol, deci destul de apropiată de a aerului. Într-un kilogram de monoxid de azot se află 0,466 kg azot și 0,534 kg oxigen. Mărimile critice de stare sunt: temperatura $t_{cr} = 94$ °C și presiunea $p_{cr} = 66$ bar. La presiunea atmosferică condensează la temperatura $t_c = -152$ °C. Este un compus instabil la temperatura ambiantă.

Dioxidul de azot NO_2 este un gaz colorat în roșu și cu gust dulceag, cunoscut de mult timp de alchimisti. Acesta de multe ori coexistă în special cu specia N_2O_4 , cu care se află în echilibru:



Oxidul de azot NO a fost identificat pentru prima dată în gazele de evacuare ale motoarelor cu ardere internă într-o cantitate relativ mică (2000-4000 ppm), dar suficient de mare pentru a dăuna sănătății și activității oamenilor [45,46].

Concentrația maximă de oxizi de azot se realizează la amestecuri combustibile sărace, care conțin minim 10-15 % aer în exces. Inițial s-a considerat simplist că NO se formează în condiții de echilibru chimic și este controlat de reacția:



La temperaturile din camera de ardere această relație decurge de la stânga la dreapta, iar la temperaturile reduse ale gazelor de evacuare, decurge de la dreapta la stânga. Reacția (2.31) de la stânga la dreapta este endotermă.

NO poate să apară în atmosferă ca urmare a descărcărilor electrice.

Oxigenul sau aerul oxidează NO în absența umezelii conform reacției:



Peste temperatura de 150 °C NO_2 se descompune în NO și O_2 , iar sub această temperatură polimerizează în tetraoxid de diazot. NO_2 în prezența apei formează acidul azotic NO_3H și oxidul de azot NO :



În prezența oxigenului în exces, NO este oxidat la NO_2 , care reacționează din nou cu apa, astfel întreaga cantitate de NO_2 se transformă în acid azotic NO_3H . Prezența asociată a NO cu NO_2 face ca pentru studiul poluării aerului prin gazele de ardere să se considere oxizii de azot cumulați NO_x . Alți oxizi de azot, ca N_2O , N_2O_2 și N_2O_3 , sunt emiși în urma reacțiilor de ardere în cantități infime. Cel mai periculos pentru sănătatea oamenilor este NO_2 . În ultimul timp, oxizilor de azot li se acordă o deosebită atenție datorită influenței pe care o are asupra păturii de ozon din atmosferă. În numeroase cazuri emisia de NO_x se exprimă în NO_2 deoarece, deși în flacăra se formează NO cu precădere, ulterior în canalele gazelor de ardere, acesta se transformă în NO_2 . Ca ordin de mărime, se subliniază faptul că, în conformitate cu natura combustibilului, tipul instalației termice, condițiile exploatarei, gazele de ardere evacuate pot conține 200-800 ppm NO_x . Apriori sunt dezavantajați combustibilii care conțin în structura lor azot. O.M.S. (Organizația Mondială a Sănătății) recomandă pentru sănătatea publică o concentrație de NO_2 între limitele 0,1-0,15 ppm la o durată de expunere de o oră [48]. Unii cercetători consideră concentrația admisibilă medie zilnică de oxizi de azot (măsurată în NO_2) fiind între 100 și 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Oxizii de azot acționează asupra aparatului respirator fără a produce iritație și de aceea se numesc toxici insidioși. Aceștia se combină cu umezeala formând, după parcurgerea unei serii de reacții, acid azotic, care distruge țesutul alveolelor pulmonare chiar la concentrații reduse. Există posibilitatea limitată de reacție a organismului prin formarea sărurilor azotoase din substanțele aflate în țesuturi, dar această posibilitate de neutralizare a acidului azotic este eficientă numai la concentrații extrem de reduse ale oxizilor de azot. Toxicitatea oxizilor de azot este foarte mare și specialiștii o consideră cu mult mai mare ca a oxidului de carbon. Expunerea la concentrație ridicată și timp de câteva ore, produce edem pulmonar care conduce de cele mai multe ori la deces. O concentrație de 100 ppm inspirată scurt timp, produce îmbolnăvire, iar 700 ppm în aer timp de o jumătate de oră constituie o doză letală. Diferite cercetări arată că 10 ppm ar reprezenta concentrația maximă a oxizilor de azot în aer, pentru o expunere de câteva ore. O

expunere de 10 minute la o concentrație maximă de numai 5 ppm NO_2 duce la tulburări respiratorii dar tranzitorii. La animale NO_2 este de circa 4 ori mai toxic ca NO . S-a stabilit că o expunere prelungită la concentrații de dioxid de azot de numai $0,5\text{-}1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pot produce prejudicii sănătății animalelor. Oxizii de azot absorb lumina atât în spectrul ultraviolet cât și în domeniul spectrului vizibil. Plante sensibile, expuse la $4000\text{-}6000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ concentrație de oxizi de azot suferă lezări acute. În anul 1959 culturile de tutun din Connecticut (S.U.A.) au suferit pagube de 5 milioane dolari, datorită acțiunii timp de două zile a smogului fotochimic. Diferite cercetări indică o mărire a morbidității prin afecțiunile căilor respiratorii pentru populația care locuiește în zone unde aerul conține concentrații chiar reduse de oxizi de azot. Smogul fotochimic conținând mai ales NO care se produce în special în marile orașe industriale este deosebit de dăunător.

În formarea smogului fotochimic de tip Los Angeles se produce oxidarea NO către NO_2 și oxidarea oxigenului molecular O_2 către ozon O_3 . În același timp, sub acțiunea razelor solare se stabilește un echilibru între NO_2 și O_2 , pe de o parte și între NO și O_3 , pe de altă parte. Acest smog apare la Los Angeles numai în zilele însorite și călduroase, manifestându-se sub forma unei cețe albicioase. Producții oxidanți din atmosfera orașului, ating un maximum la un moment dat în timpul zilei, scad apoi, fiind practic absenți noaptea. Efectele smogului fotochimic sunt bolile respiratorii, creșterea vulnerabilității la cancer, iritația acută a ochilor, descreșterea vizibilității care duce la accidente pe traficul rutier și miros neplăcut.

În marile orașe circa 70 % din emisiile poluante de NO_x se datorează surselor mobile care ard combustibili fosili. Pentru natură, principala problemă a oxizilor de azot este formarea ploilor acide încărcate cu acid azotic, ce degradează vegetația și, în particular, pădurile și lacurile.

Rezumând principalele efecte defavorabile ale poluării aerului prin oxizii de azot, se amintesc: degradarea sănătății omului și animalelor, prejudicierea vegetației, declanșarea reacțiilor fotochimice și colorația aerului atmosferic, culminând cu participarea la distrugerea stratului de ozon.

Limitarea nivelului emisiilor poluante de NO_x la coșul de fum al instalațiilor de ardere se poate face prin [47]:

- tehnici primare, controlând mecanismele de formare a NO_x -ului în spațiul de ardere,
- tehnici secundare, curățind gazele de ardere de NO_x -ul format prin arderea combustibilului.

În lupta contra emisiilor poluante de NO_x este indicat să se apeleze, în primul rând, la aplicarea și dezvoltarea tehnicilor primare de prevenire sau de ponderare și control a proceselor de formare a oxizilor de azot în focar.

2.2.3.2. Mecanismele formării NO_x

Practic, conținutul de NO din gazele de ardere evacuate este inferior valorii de echilibru. La combustibilii cu un conținut ridicat de azot există și cazuri excepționale când se depășește concentrația de echilibru. În flacără prezența radicalilor liberi OH , H , CH , C_2 , HO_2 , sau a componentelor stabile CO , CO_2 , H_2O , interferează cu mecanismul formării de NO , conducând la evoluții diferite față de cele din amestecurile necombustibile. Tot în flacără există pentru perioade foarte scurte de timp și concentrații superioare valorii de echilibru termodinamic, astfel că viteza de formare a radicalilor liberi este net superioară vitezei de recombinare. În spatele frontului de flacără, concentrațiile radicalilor în exces descreșc prin reacțiile de recombinare și se atinge progresiv valoarea de echilibru. Experiențele arată că

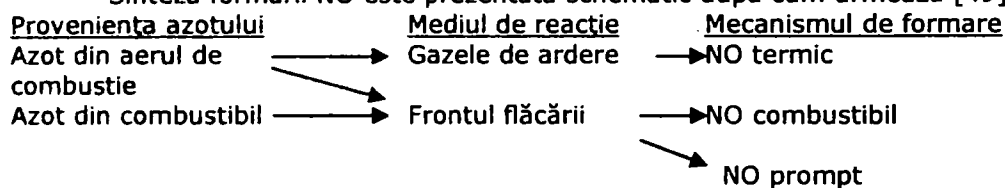
formarea NO în frontul de flacără cu amestec suficient de bogat se face cu o viteză mai mare decât în produsele arderii din spatele frontului flăcării, unde apare NO prompt. După unii cercetători, NO prompt depinde și de prezența radicalilor C_2 sau CH_4 , iar în flăcările amestecurilor sărace NH_3 se transformă rapid în NO.

Emisia de NO depinde de timpul de staționare a moleculelor în flacără, cea mai mare parte din NO formându-se în a doua parte din dezvoltarea flăcării, unde temperatura este suficient de ridicată. Utilizarea aerului în exces mărește valoarea de echilibru a NO. Timpul necesar atingerii echilibrului este net superior timpului de staționare a moleculelor în focar, ceea ce explică valorile experimentale reduse pentru NO, față de cele teoretice.

Se cunosc trei mecanisme de formare a NO [24], [49], [50], [51]:

- NO termic, în baza azotului din aerul de combustie,
- NO din combustibil, prin conversia chimică a azotului conținut în combustibil,
- NO prompt sau timpuriu, de asemenea prin conversia compușilor pe bază de azot din combustibil.

Sinteza formării NO este prezentată schematic după cum urmează [49]:



Modelul reacțiilor în lanț al lui Zeldovich pentru formarea NO termic arată dependența exponențială de temperatură a ratei de formare, până ce se atinge pragul limită de temperatură. Emisia este direct proporțională cu timpul de staționare în focar al moleculelor și cu pătrarul concentrației de oxigen. Temperatura influențează cel mai puternic emisia de NO_x , depășind sensibil influența concentrației de oxigen și a timpului de staționare al moleculelor.

2.2.4. Poluarea prin particule solide

2.2.4.1. Aspecte specifice

În general, fumul negru este un amestec eterogen și variabil ca structură, între particule fine solide, vapori de apă și gaze care rezultă din arderea incompletă și imperfectă a combustibililor. Ca urmare a dimensiunilor reduse a particulelor solide în suspensie, fumul refractă lumina, în funcție de concentrația și culoarea substanțelor care îl compun. De aceea fumul apare într-o gamă largă de culori întunecate, plecând de la cenușiu slab până la negru, funcție în special de gradul de imperfecțiune al arderii realizate și de calitatea combustibililor arși. Determinarea indicelui ce caracterizează culoarea fumului se folosește pentru controlul tehnic al calității arderii, deci pentru a controla gradul de poluare. În general, formarea materiilor neare solide în flăcările combustibililor fosili evidențiază mai ales amestecarea necorespunzătoare între combustibil și aer care este insuficient pentru a realiza arderea, chiar până la obținerea oxidului de carbon. În fumul negru se constată apariția a doua categorii de neare solide [98]:

- particule foarte fine de funingine, ce reprezintă practic carbonul nears,
- particule mult mai mari, denumite și cenosfere specifice arderii combustibililor intermediari și grei.

Particulele solide din aer se clasifică după mărime, capacitate de sedimentare și posibilitate de penetrație în organisme, astfel:

- particule mai mari ca 10 μm , care se depun după legea gravitației, cu o mișcare uniform accelerată,
- particule între 10 μm și 0,1 μm , ce se depun după legea lui Stokes,
- particule mai mici ca 0,1 μm , care se depun și se deplasează după legea mișcării browniene.

În general, particulele mai mari de 10 μm nu pătrund în plămâni. Cu cât se reduc însă dimensiunile, particulele devin progresiv nocive, doar particulele mai mici de 2-3 μm ajung până la alveolele pulmonare. Particulele solide netoxice constituie agenți poluanți deja cunoscuți, a căror importanță și combatere s-a diminuat în ultimul timp.

Particulele solide toxice și în particular acelea conținând metale neferoase (Pb, Zn, Be, Ni, Cd, Sn, etc.) și din metaloide (F și As) determină grave probleme, care necesită rezolvări tehnico-economice complexe.

Particulele cu mărimea 0,1-1 μm rămân în suspensie în atmosferă reducând vizibilitatea și au efectele cele mai nocive asupra sănătății.

Particulele cu mărimea de peste 10 μm cad sub formă de praf, acoperind solul cu un strat care degradează vegetația. Participă intens și la formarea aerosolilor acizi profund dăunători.

Smogul umed și sufocant se formează într-o atmosferă cu mare umiditate, chiar și la temperaturi mici, sub 0 °C. Substanțele ce implică atmosfera sufocantă sunt în general particulele solide de funingine, cenosferele, oxizii sulfului și oxidul de carbon, care provin de la arderea incompletă și imperfectă a combustibililor solizi. Uneori smogul umed conține în plus și particule-fine de siliciu, aluminiu ca și oxizi de metal. Vaporii reci de apă condensează în jurul particulelor solide formând particule fine de ceață. Particulele din fum au o suprafață întinsă și pot acționa ca niște catalizatori, intensificând oxidarea determinată de oxigenul atmosferic pentru oxidarea de la SO₂ la SO₃. Ambii oxizi de sulf dizolvându-se în apa picăturilor formează acidul sulfuros, respectiv acidul sulfuric. Suplimentar, acidul sulfuros se transformă în acid sulfuric. Picăturile fine, cu o anumită mărime, dacă sunt aspirate în sistemul respirator omenesc sunt foarte dăunătoare în special copiilor mici, bătrânilor și celor suferinzi de boli respiratorii. Prezența particulelor solide și a picăturilor fine micșorează vizibilitatea, uneori reducând-o chiar la 1-2 m. Cărmizile, materialele de construcții în general și în special mortarul dar și metalele din oțel carbon, se corodează prin acțiunea smogului umed. Ca rezultat al depunerii funinginii și smogului se instalează o culoare negricioasă.

2.2.4.2. Mecanismele formării particule fine de funingine

Deși s-au efectuat numeroase cercetări, mecanismul formării particulelor fine de funingine este insuficient cunoscut [98, 104]. Se consideră următorii factori principali pentru formarea, cantitatea, calitatea și dimensiunile particulelor de funingine, sunt următorii [54]:

- gradul de îmbogățire cu combustibil a dozajului, sau lipsa de aer necesar arderii stoichiometrice,
- proprietățile fizico-chimice ale combustibililor, determinate în esență de raportul gravimetric C/H dintre conținutul de carbon și cel de hidrogen din combustibili și de masa lor moleculară;
- condițiile de amestec dintre combustibil și aerul folosit la ardere, care de multe ori este suficient, dar neuniform repartizat,
- nivelul termic din camera de ardere, întrucât o dată cu creșterea temperaturii se intensifică procesele de cracare a hidrocarburilor și de polimerizare,

- presiunea din camera de ardere, care prin creștere intensifică procesul de formare a funinginii în flăcără.

Structura chimică a funinginii este variabilă în funcție de condițiile de producere. Temperatura și presiunea din timpul procesului de fumegare, natura combustibilului ars, valoarea deficitului de oxigen necesar oxidării, tipul instalației de ardere, etc. Sunt tot atâția parametri de influență. Plecând de la considerații termodinamice, atunci când nu există suficient oxigen pentru ca să ardă carbonul cel puțin până la CO, rezultă că în urma proceselor complexe se formează particule de carbon solid C, care sunt principalul component al funinginii. Se explică astfel de ce la arderea industrială toate procedeele de creștere a temperaturii flăcării micșorează emisia de funingine, dacă există suficient oxigen necesar arderii.

2.2.4.3. Mecanismul formării particule solide cu dimensiuni relativ mari

Hidrocarburile parțial oxidate iau naștere în procesul de ardere datorită lipsei oxigenului din amestecul combustibil sau prin insuficiența mărimii vitezei de oxidare. Pentru instalarea unei viteze de oxidare suficient de mari sunt necesare:

- situarea amestecului combustibil gazos-comburant între limitele de inflamabilitate,
- atingerea unui nivel de temperatură în fața frontului flăcării suficient de ridicat,
- crearea unei turbulențe cât mai mari,
- asigurarea staționării suficient de îndelungată în spațiul de ardere a produselor intermediare, formate în procesul de ardere.

Cenosferele sunt în număr mai mic decât particulele de funingine, dar masa lor totală în general este mult mai mare. Având în vedere dimensiunea cenosferelor, arderea acestora este mult mai lentă decât a particulelor de funingine. Această ardere este în esență controlată prin fenomene de difuzie. Astfel, influențează hotărâtor viteza de difuzie a oxigenului către particulă, viteza de difuzie a gazelor rezultate din ardere către mediul gazos ambiant, temperatura particulei și energia de activare a substanțelor care acționează. Nu trebuie omis faptul că scheletul hidrocarbonat al cenosferelor conține elemente minerale prezente la origine în combustibil. Un exemplu negativ este acțiunea dăunătoare a sărurilor de vanadiu asupra oțelurilor la temperaturi de peste 600 °C.

2.2.5. Dioxinele și furanii

Drept dioxine se denumesc dibenzodioxine policlorinate (polychlorinated dibenzodioxins – PCDD). Furanii mai sunt denumiți și benzofurani policlorinați (polychlorinated benzofurans – PCDF). Sunt clase de compuși ai eterilor aromatici, unde unul sau doi atomi de hidrogen sunt substituiți cu diferiți atomi de clor [23].

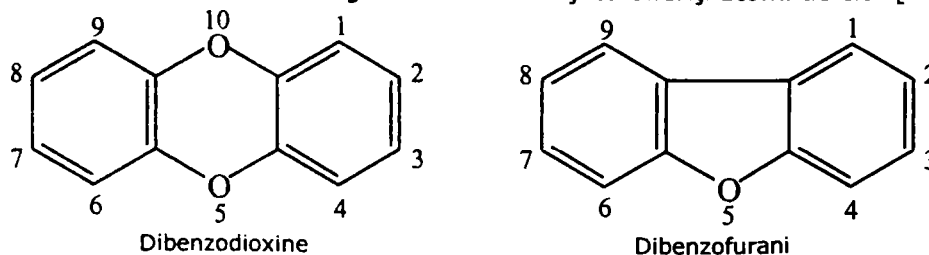


Figura 2.1. Structura chimică și numerotarea dioxinelor și furanilor

Dioxinele au 75 compuși ai aceleași clase de substanțe, iar furanii 135, ce pot apare în 8 grupuri omoloage (compuși cu același număr de atomi de clor). Substituțiile prin atomi de clor sunt posibile în pozițiile 1, 2, 3, 4 și 6, 7, 8, 9, așa cum se poate observa din Tabelul 2.17.

Tabelul 2.17. Denumirea diferitelor clase de dioxine și furani

Numărul atomilor de clor	Dibenzodioxine	Numărul izomerilor	Dibenzofurani	Numărul izomerilor
1	monocloro-(MCDD)	2	monocloro-(MCDF)	4
2	dicloro-(DCDD)	10	dicloro-(DCDF)	16
3	tricloro-(TrCDD)	14	tricloro-(TrCDF)	28
4	tetracloro-(TeCDD)	22	tetracloro-(TeCDF)	38
5	pentacloro-(PeCDD)	14	pentacloro-(PeCDF)	28
6	hexacloro-(HxCDD)	10	hexacloro-(HxCDF)	16
7	heptacloro-(HpCDD)	2	heptacloro-(HpCDF)	4
8	octacloro-(OCDD)	1	octacloro-(OCDF)	1

Cel mai cunoscut accident prin poluarea cu dioxine s-a produs la Seveso, în nordul Italiei, în 1976. Populația și mediul științific au devenit conștiente de toxicitatea dioxinelor și furanilor prin urmările devastatoare produse. Atomii de clor ai dioxinei ce a produs catastrofa au fost localizați pe pozițiile 2, 3, 7 și 8, fiind vorba de 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxină.

Numărul și poziția atomilor de clor influențează proprietățile chimice și în același timp și toxicitatea (efectele nocive). Solubilitatea în apă scade drastic o dată cu creșterea gradului de clorinare și se consideră în general ca fiind scăzută. Solubilitatea în grăsimi crește o dată cu creșterea gradului de clorinare și este de ordinul 10^4 ori mai mare decât solubilitatea în apă. Punctul de fierbere se situează între 300 și 400 °C și crește o dată cu creșterea gradului de clorinare. Presiunea de vaporizare și volatilitatea descresc în aceleași condiții.

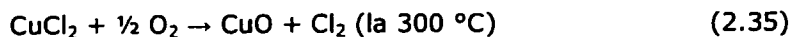
2.2.5.1. Mecanismul formării dioxinelor și furanilor

Dioxinele și furanii se formează în timpul proceselor termice, în gazele de ardere provenite de la incinerarea deșeurilor, datorită următoarelor cauze:

- formarea din compuși precursori (predioxine), de exemplu din benzen policlorinat, fenoli, fenili sau bifenilieteri policlorinați,
- formarea din substanțe organice neclorinate și clor (sinteza „de-novo”),
- arderea incompletă a unor substanțe care deja conțin dioxine.

Este bine cunoscut faptul că dioxinele și furanii sunt specifice gazelor de ardere provenite din incinerarea deșeurilor. Acestea se formează în fazele finale, când gazele de ardere au o temperatură cuprinsă între 250 și 350 °C. La temperaturi mai ridicate are loc declorinarea, și simultan aportul dioxinelor și furanilor slab clorinați se reduce. Dioxinele și furanii sunt compuși relativ instabili din punct de vedere termic. Dacă temperatura crește, crește și gradul de descompunere prin separarea eterilor aromatici. În prezența oxigenului și la temperaturi ridicate moleculele se descompun prin oxidare.

S-a demonstrat că, în gazele de evacuare provenite de la incineratoare de deșeuri există dioxine. Reacția inițială este aceea de formare a clorului din cloruri metalice (de cupru sau alte metale) sau din reacția oxizilor metalici cu HCl, și se numește procesul „Deacon”:



Conform acestui mecanism, cuprul ia parte la reacții, dar este eliberat din nou la sfârșit. De aceea este considerat ca având efect catalizator în formarea dioxinelor.

Pentru a putea clasifica toxicitatea dioxinelor și furanilor a fost introdusă așa numita noțiune de „toxicitate echivalentă” (TE). Concentrațiile corespunzătoare TE au fost calculate în așa fel încât fiecărui tip de dioxine și furan i-a fost desemnat un factor conform cu toxicitatea sa relativă în raport cu 2,3,7,8-TCDD (dioxina Seveso). Dioxina 2,3,7,8-TCDD, are toxicitatea cea mai ridicată din această clasă de substanțe și i s-a fost atribuit factorul 1. Celorlalți izomeri li se asociază factori ≤ 1 . Din păcate, instituții diferite folosesc factori diferiți pentru TE, Tabelul 2.18 redând aceste informații.

Tabelul 2.18. Toxicitatea echivalentă (factori TE) folosită de diferite agenții internaționale

Tipul de dioxină / furan	NATO CCMS	Elveția	Peninsula Scandinavă	Germania (BGA)	EPA (USA)	România
2,3,7,8-TeCDD	1	1	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	0,4	0,5	0,1	0,2	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0,01
OCDD	0,001	0,001	0,001	0,001	0	0,001
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,01	0,01	0,1	0,1	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,4	0,5	0,1	0,1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01
OCDF	0,001	0,001	0,001	0,001	0	0,001

România a ratificat Convenția de la Stockholm privind poluanții organici persistenți (POP) prin Legea nr. 261 din 15 iulie 2004. Obiectivul Convenției este protejarea sănătății umane și a mediului. Sub această Convenție sunt înregistrați ca POP pesticidele precum aldrin, clordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaclor, mirex, toxafen, substanțele chimice industriale (hexaclorbenzen - HCB și bifenil policlorurat - PCB) și subprodusele dioxine și furani.

Poluanții organici persistenți sunt compuși organici de origine naturală sau antropică, rezistenți la degradarea în mediu, care au solubilitate scăzută în apă și ridicată în mediile grase. Ei rezistă degradării în condiții naturale, se transportă pe calea aerului, apei și prin speciile migratoare dincolo de frontierele internaționale. Astfel sunt depozitați și se acumulează în ecosisteme terestre și acvatice departe de

locul lor de origine. Efectele toxice generate asupra organismelor umane și animale sunt acute și cronice.

Există numeroase efecte nocive potențiale ale dioxinelor și furanilor. Dioxinele și furanii au fost clasificați ca substanțe cancerigene pentru om. Expunerea oamenilor la acțiunea dioxinelor este asociată cu riscurile apariției leziunilor dermice, alterarea funcțiilor ficatului, instalarea stărilor de oboseală, pierderile în greutate și scăderea imunității. Expunerea omului la acești compuși intervine și prin consumul alimentar, în proporție de peste 90 %. O dată cu fructele și legumele nespălate pot fi ingerate fragmente de sol contaminat. De asemenea, inhalarea aerului și absorbția la nivelul dermei sunt surse minore. Existența acestor compuși în laptele matern continuă să fie o problemă. Expunerea la dioxine și furani survine în diferite circumstanțe: producția de ierbicide, accidente industriale, arderea substanțelor chimice, precum și prin arderea necontrolată a deșeurilor.

Dioxinele au o toxicitate mai mare decât PCB-urile, iar prin comparație cu acestea cantitatea de dioxine și furani eliberată în mediul înconjurător este mai mare. În mod normal, dioxinele și furanii sunt amestecuri de 210, compuși din care 17 au un grad de toxicitate ridicat. Așa cum s-a amintit, unul dintre aceștia, cunoscut sub numele de dioxina Seveso, este considerat cel mai toxic compus fabricat de om.

Dioxinele pătrund în mediu ca rezultat al producției pesticidelor și altor substanțe clorurate. Furanii sunt de asemenea contaminanți importanți. Dioxinele și furanii sunt puțin solubili în apă, lipofili, fiind foarte stabili și persistenți în mediul înconjurător. Perioada de înjumătățire a fost detectată în sol după 10-12 ani de la prima expunere. Proprietățile chimice ale dioxinelor și furanilor precum solubilitate slabă în apă, stabilitate ridicată și semivolatilitate, favorizează transportul acestora pe distante lungi. Astfel, acești compuși au fost detectați în organismele din Antarctica, deci foarte departe de sursa lor de formare. Dioxinele și furanii se depun preferențial în sol și sedimente. Efecte similare ale dioxinelor și furanilor au fost observate și asupra vieții sălbatice. Expunerea animalelor la dioxine a determinat reducerea fertilității, apariția defectelor genetice și creșterea mortalității embrionilor.

2.3. Mercurul și compușii săi

Dintre metalele grele, o toxicitate ridicată o prezintă mercurul și compușii acestuia. Mercurul este prezent în diferite cantități în cărbune, deșeuri și alte materiale și este eliberat sub formă de gaz când acești combustibili sunt arși. O parte din mercurul eliberat prin ardere este reținut în particulele de cenușă, dar restul va fi emis în atmosferă. Preocuparea sporită privind emisiile de mercur și efectele acestor emisii este reflectată de stabilirea unor limite din ce în ce mai scăzute. În conformitate cu tendințele actuale de reglementare, controlul emisiilor de mercur de la centralele termice va trebui inițiat în SUA până în 2007 [51]. Această cerință pentru reducerea emisiilor de mercur, posibil până la 90 % în unele cazuri, este reflectată de intensificarea rapidă a cercetărilor și dezvoltării de noi concepte în legătură cu comportarea și controlul emisiilor de mercur, date fiind efectele nocive majore cauzate. În SUA, prin Programul de Colectare a Informațiilor inițiat de US EPA (Agenția de Protecție a Mediului din SUA), sunt disponibile multe date noi despre comportamentul mercurului în instalațiile de ardere. Aceste date sunt folosite la dezvoltarea tehnologiilor pentru controlul emisiilor de mercur.

Cunoașterea comportamentului chimic al mercurului în timpul combustiei este de o importanță majoră pentru dezvoltarea tehnologiilor de control. Principalele forme de prezentare ale mercurului, oxidat și elemental, se comportă foarte diferit. Mercurul oxidat (Hg^{2+}) este solubil și ușor de reținut de către sistemele de control al poluării ca sistemele de desulfurare a gazelor de ardere. Mercurul elemental (Hg^0) trece însă prin aceste sisteme și este eliminat în atmosferă. Date prezentate de Agenția de Protecția Mediului din SUA arată că anual, în medie, aproximativ 40 % din 75 t mercur conținut în cărbunele ars în SUA este reținut în cenușă și în reziduurile din scrubber (epuratorul de gaze) și 60 % este emis în atmosferă.

Concentrația emisiilor de mercur provenite de la termocentralele ce funcționează pe bază de cărbune se situează în mod curent în intervalul 1-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Aceasta înseamnă că valorile concentrațiilor emisiilor se încadrează în intervalul de detectare a majorității echipamentelor de măsură a mercurului. Mercurul este definit ca un element din Clasa a treia, ceea ce înseamnă că este foarte volatil și este emis total sau parțial în stare de vapori din instalațiile de ardere.

Compoziția combustibilului în sine este principala sursă de mercur pentru sistemele de ardere. Concentrațiile de mercur în combustibil variază foarte mult. [51] a sintetizat concentrațiile de mercur pentru câțiva combustibili, în mg/kg uscat:

Tabelul 2.19. Concentrațiile de mercur în combustibili

Combustibil	Conținut Hg, [mg/kg]	Combustibil	Conținut Hg, [mg/kg]
Cărbune	0,02-0,3	Deșeuri municipale solide	< 15
Turbă	0,07	Deșeuri de hârtie	0,08
Petrol	< 0,01	Lemn	0,01-0,2

2.3.2. Sursele mercurului

Mercurul există în trei stări de oxidare în mediul ambiant: Hg^0 (metalic, valența 0), Hg_2^{2+} (mercuros, valența ionică +I) și Hg^{2+} (mercuric, valența ionică +II). Mercurul este un element rar în scoarța terestră și se întâlnește în medie în cantități cuprinse între 0,05 și 0,10 mg/kg, majoritatea fiind sub formă de minereu de cinabru [52].

Ca și element chimic, mercurul nu poate fi creat sau distrus, deci se conservă. A existat în aceeași cantitate de la apariția planetei. Mercurul este prezent în mediul ambiant atât datorită surselor naturale, cât și datorită activităților umane (antropogenice). Sursele naturale și mecanismele de transport includ emisiile vulcanice, praful purtat de vânt, izvoarele de ape termale. Estimări recente ale emisiilor globale de mercur în atmosferă variază foarte mult, pe o scară de la 2000-3000 t/an, până la 6000 t/an. Plaja mare se datorează incertitudinii cu privire la ratele emisiilor naturale [52]. Majoritatea mercurului din apă, sol, sedimente sau plante și animale se află sub forma mercurului anorganic și organic (metil mercur). În circuitul atmosferă, sol, apă, mercurul suferă o serie de transformări biologice, fizice și chimice complexe, multe din acestea nefiind pe deplin cunoscute. Oamenii, plantele și animalele sunt expuse în permanență mercurului și îl acumulează de-a lungul acestui ciclu, cu siguranță mercurul are impact asupra sănătății lor și a mediului ambiant [52].

Rezultatele cercetărilor indică faptul că activitățile umane au intensificat circuitul mercurului. Cantitatea de mercur vehiculată în biosferă a crescut începând cu momentul care a marcat extinderea industrializării [52]. S-a estimat că circa 4000 t mercur pe an sunt eliberate în atmosferă ca urmare a activităților umane. Mercurul și componentele lui s-au utilizat extensiv în producerea de bunuri electrice, de catalizatori, în industria chimică și a produselor din hârtie, a pigmentilor, a produselor dentare, a pesticidelor. Aproximativ jumătate din cantitatea de mercur eliberată în mediu prin activități umane provine din producerea sodei caustice și clorului prin electroliza apei sărate [52]. Datorită utilizării pe scară largă și volatilității unor specii, mercurul este acum un poluant periculos global, identificat în diferite zone ale mapamondului, începând cu atmosfera, adâncul oceanelor, Antarctica și până în zonele arctice.

Interesul pentru biogeochimia mercurului a crescut în ultimii zece ani. Mercurul se regăsește în atmosferă aproape exclusiv sub formă de vapori. Hg^0 poate circula în atmosferă până la un an și din această cauză poate fi dispersat și transportat la mii de km depărtare de sursa de emisie [52]. Formele oxidate sub formă de ion Hg bivalent și metilul de mercur, ion monovalent constituie mai puțin de 2 % din concentrația totală în aer [52]. Mercurul anorganic poate fi metilat în mono și dimetil mercur. Studiile de laborator și din teren au demonstrat metilarea $Hg(II)$ de către microorganisme, dar contribuția proceselor abiotice necesită în continuare investigații [52]. Metilarea apare, în principal, în sol și sedimente, atât în condiții aerobice cât și în condiții anaerobice. Principalii factori ce afectează acest proces sunt temperatura, concentrația de sulfuri, valoarea pH-ului și condițiile redox. O parte a mercurului din mediul ambiant este legată pentru a reduce sulfurile anorganice, formând HgS , sulfură insolubilă. Aceasta este acumulată în sedimente și sol. Metilul de mercur cuprinde aproximativ 0,1-1,5 % din mercurul total din sedimente și circa 2 % din mercurul din apa mărilor [52].

2.3.2.1. Efecte toxice și impactul mercurului asupra mediului ambiant

Contaminarea mediului ambiant cu mercur a reprezentat o preocupare de importanță majoră de-a lungul anilor. Mercurul este un metal cu toxicitate diferită funcție de forma organică sau anorganică de prezentare. Datele obținute prin cercetare arată că toate formele mercurului (elementar, anorganic și metilul de mercur) pot produce efecte dăunătoare asupra sănătății dacă sunt în concentrații foarte mari [52]. Cunoașterea și identificarea în diferite puncte ale circuitului componentelor mercurului organic, dintre care monometilul de mercur este cel mai des întâlnit, reprezintă o preocupare majoră. El penetrează foarte ușor prin membranele biologice. Aceste componente organice au o stabilitate ridicată și sunt eliminate din țesuturi după o perioadă mare de timp. Odată ajuns în celulă, mercurul poate intervenii în unele procese biochimice prin legături ale biomoleculilor.

Oamenii sunt predispuși la expunerea cu metil mercur prin consumul de pește. Unul dintre primele incidente datat științific face referire la poluarea cu mercur în Minamata, Japonia și s-a datorat acumulării de metil mercur de către pești și otrăvirea ulterioară a localnicilor care i-au consumat [52]. Acest episod a fost un moment esențial pentru stabilirea nivelurilor admisibile pentru speciile de metale toxice din mediu. Evident că pentru a putea oferi o imagine clară a toxicității biogeochimiei și bioacumulării era necesară măsurarea tuturor formelor fizico-chimice.

Expunerea la Hg poate să apară și prin alte metode pentru diferitele specii ale mercurului, precum inhalare, consumul de apă și alte feluri de mâncare în afară de pește.

La oameni, metilul de mercur este cunoscut a fi neurotoxic. Fătul este mai expus la aceste efecte decât adulții. Datorită acestor riscuri, mercurul și formele organice ale acestuia se află pe lista celor mai agresive și nocive componente ce trebuie monitorizate în cadrul reglementărilor naționale și internaționale.

Pășările consumatoare de pește sunt foarte expuse la intoxicarea cu mercur comparativ cu oricare alte specii ale ecosistemelor acvatice.

De-a lungul anilor s-a încercat identificarea pragului de la care metilul de mercur devine dăunător organismului uman. Este dificil de dat valori exacte, deoarece fiecare individ este diferit. Limitele recomandate au fost exprimate în $\mu\text{g}/\text{kg}$ masă corporală/zi. Concentrațiile de mercur acumulate în diferite țesuturi (sânge, păr) au fost publicate de WHO/IPCS în 1990. WHO/IPCS a estimat că o cantitate zilnică de metil mercur de $0,48 \mu\text{g Hg}/\text{kg}$ masă corporală nu are efecte dăunătoare asupra adulților și că o cantitate zilnică de metil mercur cuprinsă între 3 și $7 \mu\text{g Hg}/\text{kg}$ masă corporală are ca rezultat o creștere cu 5 % a efectului paresteziei la adulți. În 1969, ca reacție la otrăvirea din Golful Minamata și Niigata, Japonia, SUA au propus standarde ce limitează la $0,5 \mu\text{g Hg}/\text{g}$ pește. Această valoare a fost crescută la $1,0 \mu\text{g Hg}/\text{g}$ pește deoarece expunerea la mercur era mai redusă decât se considerase inițial. În 1984, nivelul admis de $1,0 \mu\text{g Hg}/\text{g}$ pește a fost extins de la emisiile totale de mercur la cele de metil mercur [103].

2.3.3. Emisii globale și regionale de mercur

Mercurul emis în atmosferă se datorează activităților omului, dar și surselor naturale. Recircularea mercurului completată de depunerile antropice contribuie la complicarea estimărilor pentru cantitatea de mercur. [51] subliniază că multe surse de emisie ale mercurului nu au fost caracterizate adecvat și în consecință bilanțul este incomplet. Emisiile estimate sunt produse pe baza unor factori de emisie. Întrucât emisiile de mercur din multe surse nu sunt bine caracterizate valoric, factorii de emisie nu sunt cunoscuți cu exactitate. S-au făcut și măsurători pentru elucidarea fenomenelor și determinarea unor valori reale.

În orașul Zevenhoven (2001) [51] s-a înregistrat un factor de emisie de circa $0,5 \text{ kg}/\text{MWe}/\text{an}$ pentru emisiile de mercur necontrolate într-o termocentrală. Aceasta ar însemna că o termocentrală de 500 MWe emite $250 \text{ kg Hg}/\text{an}$.

Tabelul 2.20. Factori de emisie pentru estimarea emisiilor de mercur, g Hg/t

Combustibil	Factor de emisie în țările dezvoltate *	Factor de emisie în țările în curs de dezvoltare **
Cărbune	0,05	0,12
Petrol și reziduuri de petrol	0,06	0,065
Deșeuri solide	0,08	1,0
Industria producătoare de ciment	0,09	0,5

* țările dezvoltate includ toate statele Europene și Israelul.

** țările în curs de dezvoltare includ Africa de Nord și Estul Mijlociu, dar nu și Israelul.

Tabelul 2.20 prezintă factorii de emisie folosiți de Pirrone și alții (2001) [51] pentru estimarea regională și globală a emisiilor de mercur din diferite surse. Emisiile au fost calculate ținând cont de tipul de combustibil, sistemul de ardere,

metodele de tratare a gazelor de ardere și cantitatea totală de combustibil folosită. În medie s-a considerat o eficiență de reținere de 50 % pentru combinația sistemelor standard de control al poluării, cum ar fi filtrele electrostatice, filtrele cu saci, sistemele de desulfurare, etc.

Pacyna și alții (2001) [51] subliniază că factorilor de emisie li se asociază un domeniu larg de incertitudine. Pentru arderea cărbunelui eroarea este de $\pm 25\%$, iar pentru producerea cimentului și a metalelor neferoase eroarea este de $\pm 30\%$. Estimările pentru incinerarea deșeurilor au o mare gamă de erori datorită lipsei informațiilor și a variabilității materialelor incinerate. Schindler (1998) [51], sugerează, de asemenea, că emisiile de mercur din termocentrale au fost estimate incorect și că emisiile actuale de exemplu în SUA ar fi în realitate de cel puțin patru ori mai mari decât cele raportate, raportate statistic, în baza factorilor de emisie. Calculele eronate și factorii de emisie bazați pe aproximări grosolane și informații neactualizate conduc la mari inexactități în estimarea emisiilor de mercur. Fitzgerald și alții (1998) [51] avertizează că „*rezultatele incorecte infestază literatura de specialitate referitoare la mercur*” și că „*sunt insuficiente informațiile critice referitoare la emisiile naturale și antropogenice de mercur și reactivitatea sa în mediu înconjurător*”.

Cu toate că nu sunt disponibile, în mod curent, date exacte despre emisiile de mercur, au fost făcute estimări nefondate, cu privire la emisiile din diferite regiuni și țări. În cele ce urmează se face o scurtă trecere în revistă a datelor disponibile despre emisiile de mercur în diferite zone ale lumii.

Estimările pentru emisiile de mercur, atât cele globale, cât și cele regionale sunt citate în literatura de specialitate ca fiind inexacte datorită lipsei datelor corecte legate de factorii de emisie. În ciuda acestui fapt, este evident că emisiile de mercur în majoritatea țărilor dezvoltate sunt fie stabilizate fie au o tendință de descreștere. Același lucru se poate spune și despre emisiile de mercur datorate combustiei cărbunelui în multe țări dezvoltate – emisiile din acest sector fie au rămas la o valoare constantă fie au scăzut.

Emisiile globale de mercur datorate activităților umane și sursele naturale sunt considerate a fi cuprinse în intervalul 2-4 kt/an, partea superioară a intervalului fiind mult mai aproape de adevăr. Din acest total, 20-33 % se consideră a fi din surse naturale (Lee și alți, 2000) [51]. Un alt cercetător – Schindler (1998) [51] estimează că emisiile datorate exclusiv activităților umane sunt de 5 kt/an și cele datorate surselor naturale sunt mai reduse, de circa 2 kt/an.

Deși emisiile de mercur constituie o problemă globală, unele zone din lume produc mai mult mercur decât altele. Astfel s-a estimat că mai mult de jumătate din emisiile globale de mercur datorate activităților umane sunt produse în Asia (Pacyna și alții 2001) [51]. Este posibil că emisiile din aceste regiuni vor continua să crească în viitor.

Fiecare estimare se bazează pe cumularea efectelor diferitelor surse și de aceea este posibil a fi calculată dintr-un factor de emisie diferit. De aceea totalul acestor emisii ar trebui să nu fie comparat direct ci mai degrabă luând ca indicație importanța arderii cărbunelui ca sursă de mercur în diferite țări [51]. După cum se observă din Tabel 4.21, contribuția emisiei de Hg din arderea cărbunelui variază de la 34 % și 46 % în țări ca Mexic și SUA la 9 % în Austria și 12 % în Suedia.

Pentru toate țările considerate și pentru care datele sunt disponibile, emisiile totale de mercur au o tendință descrescătoare. În țări ca Suedia descreșterea înregistrată a fost și mai evidentă, de exemplu de la 6,7 t/an în 1987 la 1,7 t/an în 1995. În aceeași perioadă, în majoritatea țărilor cantitatea cărbunelui ars fie a rămas constantă, fie a fost redusă. Astfel contribuția relativă a cărbunelui la emisiile

totale de mercur a scăzut. Excepția a fost consemnată tot în Suedia, unde, în ciuda reducerii emisiilor din arderea cărbunelui, contribuția relativă a cărbunelui la emisiile totale a crescut datorită unor mari reduceri în alte sectoare [51].

Tabelul 2.21. Estimări ale emisiilor de mercur*

Jara	Anul	Emisiile totale de mercur, t/an	Emisiile din arderea cărbunelui, t/an	%	Sursa
Austria	1995	4	0,36	9	Klemm (1998)
Canada	1996	47	< 4 **	< 9	Pacyna (1997)
Danemarca	1995	0,42	-	-	Weick-Hansen (1998)
	1997	0,23	-	-	Weick-Hansen (1998)
Finlanda	1987	3-5	-	-	Mukherjee (1998)
	1992	2	0,46	23	Mukherjee (1998)
Fosta RFG	1982	68	20 ***	29	Jockel (1998)
	1995	30	8 ***	27	Jockel (1998)

Tabelul 2.21. Continuare

Jara	Anul	Emisiile totale de mercur, t/an	Emisiile din arderea cărbunelui, t/an	%	Sursa
Olanda	1985	8,6-10,6	2-4	-	Meij (1998)
	1995	3	0,3	10	Meij (1998)
Mexic	1996	13-83	< 4,4 **	< 34	Pacyna (1997)
Suedia	1987	6,7	0,3	4	Hovsenius (1998)
	1995	1,7	0,2	12	Hovsenius (1998)
SUA	1994-95	144	47	33	US EPA (1997)
	1995	230	65	28	Pavlish and Mann (1998), US EPA (1997)
	1995	180	94	52	US DOE (2001a)
	1996	154	<65 ****	<42	Pacyna (1997)
	1998	143	65	46	Pavlish and Mann (1998), US EPA (1997)

* aceste estimări au fost colectate din surse diferite care și-au bazat estimările pe diferite presupuneri; estimările au drept scop conturarea unei idei asupra emisiilor relative și nu trebuie luate ca date exacte,

** valorile provin din emisiile totale datorate combustiei, deci contribuția cărbunelui va fi inferioară valorilor prezentate,

*** total provenit din arderea combustibililor în stațiile generatoare de energie,

**** valorile provin de la toate sursele de combustie a cărbunelui.

Emisiile din surse ca incinerarea deșeurilor sunt mai ușor de controlat, în special pentru că există o legislație severă în acest sens. În acest context, emisiile datorate arderii cărbunelui vor crește ca și importanță, necesitând și un suport legislativ.

Se cunoaște puțin despre emisiile de mercur din țări în curs de dezvoltare. BUPT

2.4. Incineratoare de deșuri

În cazul incinerării deșeurilor menajere două aspecte sunt esențiale:

- calitatea materiei prime;
- tehnologia de ardere.

În definirea calității materiei prime sunt importante și minim necesare a fi cunoscute următoarele caracteristici de ardere ale deșeurilor:

- umiditatea totală, pentru proba inițială,
- puterea calorică inferioară, pentru proba inițială,
- conținutul de cenușă, pentru proba inițială.

Dacă la un combustibil fosil, clasic, aceste caracteristici sunt ușor de stabilit și nu revendică probleme importante, în cazul deșeurilor menajere urbane situația e cu totul alta deoarece structura lor este foarte eterogenă. Sunt puține laboratoare specializate, care au o dotare corespunzătoare și pot desfășura analize corespunzătoare. De cele mai multe ori, se importă tehnologii și se adoptă tehnici de ardere care ulterior se dovedesc mai puțin adecvate sau cu totul nepotrivite calității deșeurilor menajere colectate.

Dificultatea analizei complexe a deșeurilor menajere urbane constă în faptul că ele sunt un amestec eterogen de reziduuri de tot felul, a căror pondere, în totalul masei de amestec, variază de la un oraș la altul și de la o țară la alta, chiar de la un anotimp la altul sau zonă din aceeași localitate, funcție de o multitudine de factori precum: politica economică internă, nivelul de trai al populației, nivelul de industrializare, factorii climatici, gradul de cultură și civilizație, etc.

În acest context caracteristicile de ardere trebuie determinate statistic. Acest lucru presupune existența unei metodologii clare de prelevare a probelor reprezentative, analiza unui volum uriaș de eșantioane și extinderea analizei pe parcursul unor perioade foarte lungi de timp.

Valorile umidității și puterii calorifice ale deșeurilor situează materia primă destinată arderii în rândul combustibililor solizi inferiori, având umiditate mare și putere calorifică scăzută. Tehnicile de ardere sunt derivate din cele utilizate la arderea cărbunilor tineri și respectă, în principiu, următoarea organizare generală:

- alimentarea cu deșuri menajere a focarului se face printr-o pâlnie (buncăr) de încărcare și etanșare, cu ajutorul unui dispozitiv de alimentare,
- arderea deșeurilor are loc pe un dispozitiv de ardere ce asigură un bun amestec cu aerul de ardere, avansarea deșeurilor pe măsura avansării lor, cât și combustia,
- cenușa rezultată din ardere este evacuată de către un transportor cu baie de apă, ce asigură răcirea cenușii și etanșarea focarului,
- dispozitivul de ardere este amplasat într-o incintă realizată din material refractar, lipsită de elemente de absorbție a radiației produse prin arderea deșeurilor, caracterizată de o arhitectură adecvată, care permite întoarcerea gazelor arse produse în ultima zonă a incintei de ardere către o primă zonă. Aici deșeurile necesită pentru uscare o mare cantitate de căldură, zonă către care este orientată și radiația pereților refractari.

2.4.1. Scheme clasice ale incineratoarelor

Din punct de vedere al mărimilor specifice realizate, focarele incineratoarelor sunt caracterizate prin:

- debitul orar de deșuri prelucrate pe metru pătrat de suprafață utilă a dispozitivului de ardere, valorile fiind cuprinse între 250 și 450 kg deșuri/m²h;

- încărcarea specifică a camerei de ardere cu valori între 80 și 150 kW/m³.

Din punct de vedere constructiv, tipul incineratorului este conturat de concepția dispozitivului de ardere al focarului, modele mai importante fiind următoarele:

- incineratoare cu grătar având mișcare de translație,
- incineratoare cu grătare mișcate continuu,
- incineratoarele cu sectoare basculante,
- incineratoare rotative,
- incineratoare mixte.

2.4.1.1. Incineratoare cu grătar având mișcare de translație

Acest tip este ilustrat de *Incineratorul Steinmuller* (Figura 2.2), la care sistemul de ardere este format din mai multe grătare realizate fiecare dintr-o serie de trepte fixe și mobile, având mișcare relativă prin care se obține atât o împingere a deșeurilor, cât și o răsturnare a lor, în vederea unei bune omogenizări pe parcursul arderii [20].

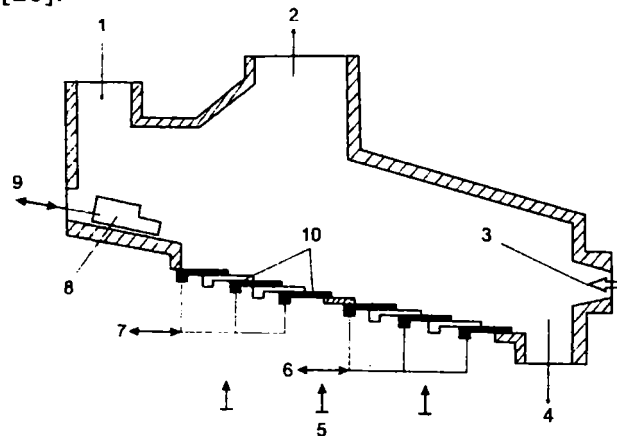


Figura 2.2. Incineratorul Steinmuller

- 1 - alimentare deșeuri menajere, 2 - evacuare gaze de ardere, 3 - arzător de pornire, 4 - evacuare cenușă, 5 - aer de ardere, 6,7 - sisteme de grătare mobile, 8 - alimentator, 9 - direcția de deplasare a alimentatorului, 10 - grătare fixe.

Introducerea de deșeuri arc loc cu ajutorul unui împingător aflat la partea inferioară a buncărului de alimentare, acționarea acestuia, simultană cu mișcarea treptelor mobile, realizându-se printr-un sistem de pârghii. Incineratoarele de acest tip au debite între 3 și 6 t/h.

Dezideratul separării mișcării de înaintare a reziduurilor de-a lungul grătarului de mișcarea de rostogolire (frământare) a stratului se obține numai în cazul acționării individuale a alimentatorului-dozator, respectiv a barelor de grătar. Acest deziderat a stat la baza construcției grătarelor cu împingere în cascadă, respectiv a celor cu împingere răsturnată. Ambele tipuri de grătare asigură un timp mult mai lung de staționare a deșeurilor combustibile în focar și o frământare puternică a stratului, ceea ce conduce la îmbunătățirea evidentă a condițiilor de aprindere și de ardere, mai ales că aerul primar este preîncălzit și insuflat pe zone sub grătar.

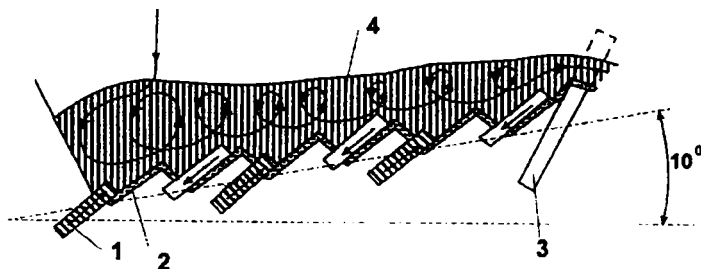


Figura 2.3. Schema de principiu a grătarului în cascadă

1 - bară mobilă, 2 - bară fixă, 3 - stăvilă, 4 - strat combustibil.

Grătarul cu împingere în cascadă, este constituit din câmpuri alternative de bare fixe și mobile, care se mișcă în sensuri contrare. Grătarul este orizontal sau ușor înclinat înspre spate (circa 10°), unde se găsește și stăvilă pentru reglarea înălțimii stratului. Mișcarea alternativă a câmpurilor de bare mobile face ca particulele de combustibil să aibă o traiectorie asemănătoare cu cea prezentată în Figura 2.3. În felul acesta răscolirea stratului este foarte puternică, timpul de staționare în focar se lungeste, iar condițiile de aprindere și de ardere se îmbunătățesc simțitor.

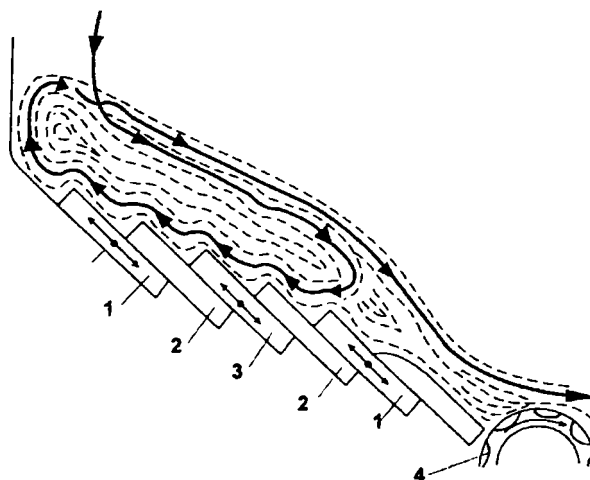


Figura 2.4. Schema de principiu a grătarului în cascadă

1, 3 - bare mobile, 2 - bare fixe, 4 - tambur canelat.

Grătarul cu împingere răsturnată, prezentat schematic în Figura 2.4, este constituit din câmpuri de bare fixe și mobile, ultimele mișcându-se alternativ în sensuri diferite [20]. Astfel, dacă câmpurile de bare 1 se mișcă într-un sens, câmpurile de bare 3 se mișcă în sens contrar, iar după sfârșitul cursei, sensurile de mișcare se inversează. Datorită acestui fapt, combustibilul proaspăt încărcat pe grătar, parcurge trei drumuri: primul prin mijloc, al doilea pe dedesubt și al treilea

pe deasupra stratului, așa cum este arătat și în Figura 2.4, în felul acesta timpul de staționare în focar crește și procesele de aprindere și ardere se desfășoară în condiții mai favorabile. Aprinderea reziduurilor are loc atât de sus în jos datorită radiației bolților, cât și de jos în sus ca urmare a contactului direct cu particulele incandescente împinse din zona posterioară a grătarului către zona anterioară a acestuia. Evacuarea cenușii de pe grătar se face cu ajutorul tamburului 4 a cărui turație poate fi reglată.

Incineratorul Martin (Figura 2.5) este caracterizat printr-un grătar în trepte care, spre deosebire de soluția precedentă, are treptele înclinate la un anumit unghi față de orizontală. Barele mobile, așezate alternat cu barele fixe au o mișcare de glisare într-o cadență reglabilă și realizează nu numai o deplasare și o răsturnare a materialului dar și o zdrobire a acestuia [20].

Viteza de înaintare și înălțimea patului de material sunt reglate cu ajutorul unui tambur cu rotație lentă, denumit extractor de cenușă, amplasat în zona finală a grătarului. Incineratoarele de acest tip au o largă răspândire în Europa și în Statele Unite ale Americii prelucrând de la 4 t/h la 50 t deșeurilor/h. După acest principiu sunt construite uzine cu debite foarte mari și instalații cu debite medii.

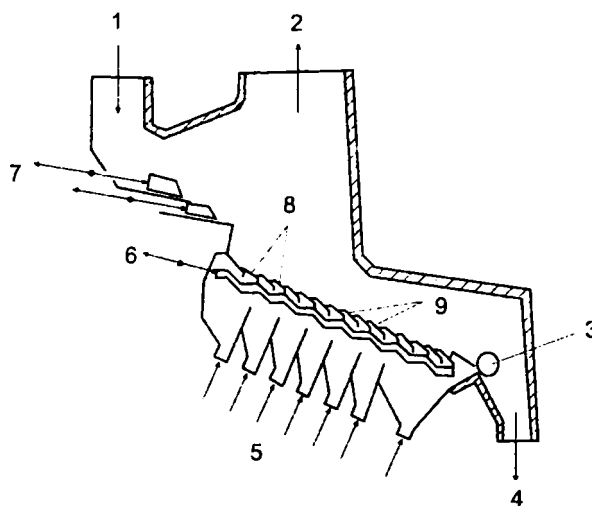


Figura 2.5. Incineratorul Martin

1 - alimentare deșeurii menajere, 2 - evacuare gaze de ardere, 3 - extractor cenușă, 4 - evacuare cenușă, 5 - aer de ardere, 6 - acționare bare grătar, 7 - alimentatoare, 8 - sistem de bare mobile, 9 - sistem de bare fixe.

Incineratorul Van Roll (Figura 2.6) se deosebește de incineratorul precedent prin faptul că în camera de ardere se găsesc trei grătare de tip Martin, ce delimitează zone cu funcțiuni distincte. Fiecare grătar este acționat independent, ceea ce permite o adaptare mai bună a incineratorului la variația calității deșeurilor prelucrate. Debitele ce se pot prelucra variază între 2,4 și 12 t/h.

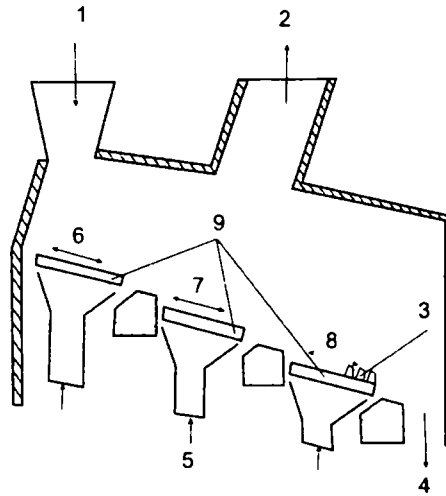


Figura 2.6. Incineratorul Van Roll

1 - alimentare deșuri menajere, 2 - evacuare gaze de ardere, 3 - aeratoare de cenușă, 4 - evacuare cenușă, 5 - aer de ardere, 6 - grătar de uscare și aprindere, 7 - grătar principal de combustie, 8 - grătar de încheiere a combustiei, 9 - grătar cu bare, alternând cele fixe cu cele mobile.

2.4.1.2. Incineratoare cu grătare mișcate continuu

Incineratorul cu bandă tip Riley, construit în Anglia, este reprezentativ pentru această categorie de incineratoare. Dispozitivul de ardere este format dintr-un ansamblu de benzi metalice cu mișcare continuă, dispuse în cascadă. În prima parte a focarului se găsește un transportor așezat înclinat, ce asigură extragerea deșeurilor din buncăr. Viteza de mișcare a acestuia este corelată cu timpul necesar uscării deșeurilor (Figura 2.7) [20].

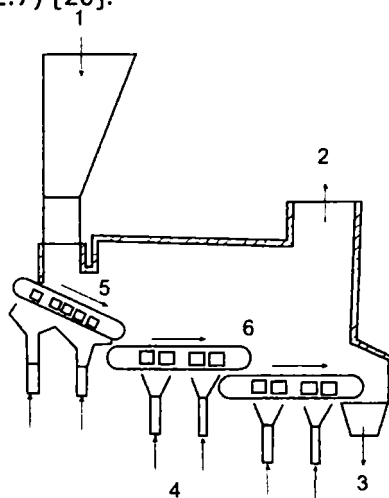


Figura 2.7. Incineratorul Riley

1 - alimentare deșuri menajere, 2 - evacuare gaze de ardere, 3 - evacuare cenușă, 4 - aer de ardere, 5 - transportor de alimentare și uscare, 6 - transportor de combustie.

Celelalte transportoare, aflate în număr variabil, sunt amplasate orizontal. Caracteristic acestui tip de incinerator este faptul că materialul se deplasează o dată cu banda transportoare și răsturnările de straturi apar numai la trecerea materialul de pe o bandă pe alta. Astfel de incineratoare au debite de la 4 t/h la 10 t/h.

2.4.1.3. Incineratoare cu sectoare basculante

Incineratorul Esslingen (RFG) este un exemplu în acest sens (Figura 2.8). Acest tip de incinerator are dispozitivul de ardere format dintr-un număr variabil de trepte în formă de sectoare circulare basculante. Alimentarea cu deșeuri se face cu ajutorul unei benzi metalice transportoare. Acest principiu de ardere este aplicat incineratoarelor realizate în RFG pentru orașele mici de până la 200000 locuitori.

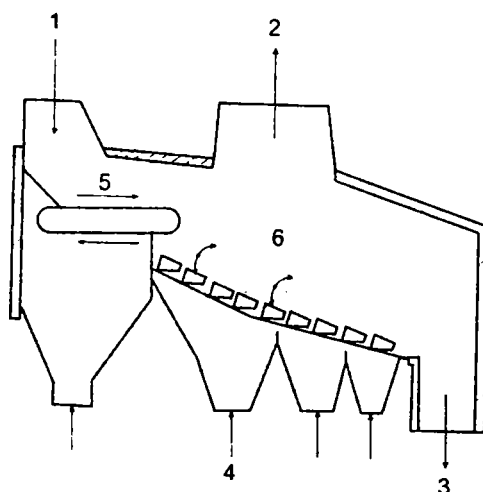


Figura 2.8. Incineratorul Esslingen

1 - alimentare deșeuri menajere, 2 - evacuare gaze de ardere, 3 - evacuare cenușă, 4 - aer de ardere, 5 - transportor de alimentare și uscare, 6 - sectoare basculante.

2.4.1.4. Incineratoare rotative

La acest tip de incineratoare focarul se confundă cu dispozitivul de ardere, avansarea materialului și combustia realizându-se prin rotația cilindrului înclinat. Alimentarea cu deșeuri se face cu ajutorul unui transportor elicoidal.

Un exemplu în acest caz, *Incineratorul Commentry*, folosește două arzătoare de combustibil lichid destinate prelucrării în paralel a deșeurilor menajere cu deșeurile combustibile lichide. Astfel de incineratoare au debite mici, între 1 și 2,5 t/h, fiind de obicei mobile (Figura 2.9).

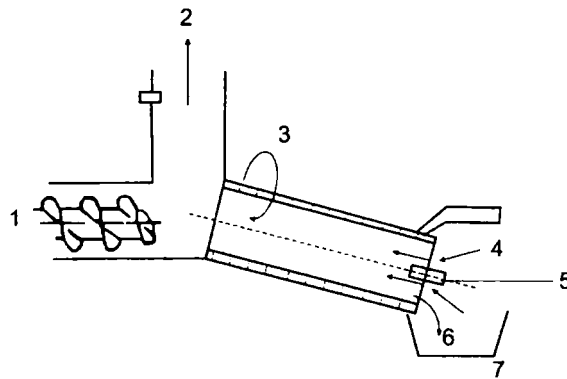


Figura 2.9. Incineratorul Commentry

1 - transportor elicoidal de alimentare, 2 - evacuare gaze de ardere, 3 - cilindru rotativ, 4 - aer de ardere, 5 - arzător de combustibil lichid, 6 - evacuare cenușă, 7 - cuvă cu apă.

Incineratorul Lillers, construit sub licență Rousseau, Franța, are focarul constituit dintr-un cuptor de formă tronconică, cu mișcare basculantă, alimentat cu aer printr-un sistem de distribuție aflat pe manta (Figura 2.10).

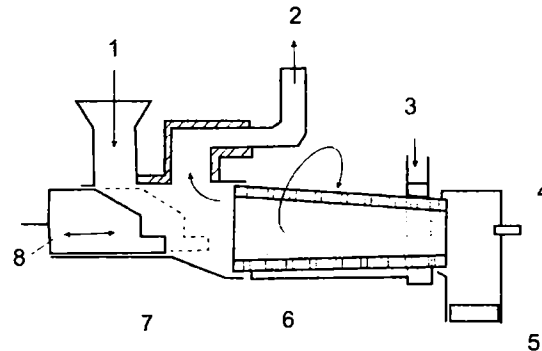


Figura 2.10. Incineratorul Lillers

1 - alimentare deșeuri menajere, 2 - evacuare gaze de ardere, 3 - aer de ardere, 4 - arzător de pornire și susținere, 5 - extractor cenușă, 6 - canal de distribuție aer, 7 - cilindru tronconic turnat, 8 - alimentator.

2.4.1.5. Incineratoare mixte

Aceste incineratoare sunt rezultatul combinării a două sau mai multe dintre soluțiile descrise anterior. Un exemplu caracteristic, cu largă răspândire, îl constituie incineratorul Volund (Figura 2.11). Acesta are dispozitivul de ardere compus din grătar de uscare cu mișcare de translație, grătar de ardere cu mișcare de translație și cuptor rotativ.

Este un tip de incinerator ce realizează debite de la 4 t/h la 14 t/h, cu care s-au realizat numeroase uzine de incinerare.

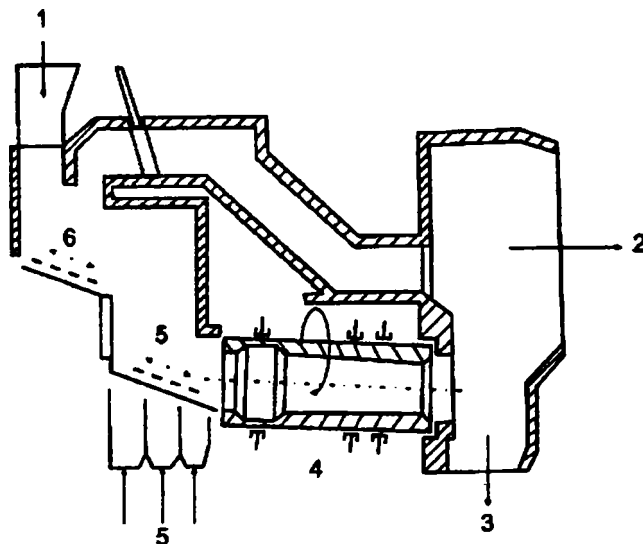


Figura 2.11. Incineratorul Volund

1 - alimentare deșeurii menajere, 2 - evacuare gaze de ardere, 3 - evacuare cenușă, 4 - cuptor rotativ, 5 - aer de ardere, 5' - grătar de combustie, 6 - grătar de uscare.

Tipurile constructive de focare prezentate anterior au evoluat dimensional, pentru a face față debitelor sporite de deșeurii colectate din marile orașe și au fost completate cu sisteme clasice de recuperare a căldurii. În multe cazuri, materia primă a fost selecționată, iar puterea lor calorifică s-a mărit considerabil. Astfel, focarele au putut fi folosite și la producerea aburului energetic. În acest fel uzinele de incinerare au devenit centrale termoelectrice [20].

Din exemplele prezentate se desprind următoarele caracteristici comune:

- toate focarele au întindere pe orizontală;
- în majoritatea cazurilor gazele de ardere circulă în contracurent cu materialul supus arderii, iar deșeurile vin în contact direct cu gazele de ardere numai în părțile lor superioare;
- aerul primar de ardere se introduce prin dispozitivul de ardere direct în masa materialului;
- viteza de deplasare a materialului prin focar este variabilă prin posibilitățile create de dispozitivul de ardere.

Cu aceste măsuri luate, incineratoarele fac față unor variații mari de calitate și diversitate ale materiei prime prelucrate, existând niște limite între care se situează majoritatea tipurilor constructive.

2.4.2. Incineratoare cu ardere în strat fluidizat

Mărirea vitezei de ardere a particulelor de combustibil solid aflate în strat impune intensificarea procesului de formare a amestecului carburant dintre oxidant (aerul) și combustibil (volatilitățile și carbonul fix). Practic, acest deziderat se realizează pe de o parte prin menținerea unei temperaturi superioare degajării volatilităților, iar pe de altă parte prin mărirea vitezei aerului insuflat printre barele de grătar, respectiv a vitezei relative dintre aer și particulele de combustibil aflate în

strat. Creșterea vitezei aerului conduce la îndepărtarea cenușii de la suprafața particulelor și la mărirea cantității de oxigen ajunsă la suprafața de reacție, ambele procese fiind benefice pentru intensificarea arderii [70].

Pe de altă parte însă, mărirea vitezei relative a aerului peste o anumită valoare duce la antrenarea particulelor mărunte din strat. Unele dintre acestea ard în suspensie în camera focarului, dar majoritatea sunt antrenate aproape complet sub formă de cocs zburător și chiar gaze imperfect arse (CO , C_mH_n), ceea ce conduce în final la creșterea nepermisă a pierderilor de căldură prin ardere incompletă și imperfectă. În exploatare, pentru un anumit combustibil, caracterizat prin proprietăți fizico-chimice și tehnologice cunoscute, se stabilește experimental o anumită viteză de insuflare a aerului printre barele grătarului pentru care arderea se desfășoară în condiții bune și randamentul focarului este maxim. Această viteză este denumită de regulă viteză economică și determină puterea termică nominală a instalației de ardere. Odată cu creșterea vitezei de insuflare a aerului se intensifică și schimbul de căldură prin convecție dintre mediul din focar și suprafețele de încălzire imersate.

2.4.2.1. Incineratoare cu ardere în strat fluidizat staționar

Tehnica arderii în strat fluidizat a fost teoretic elaborată în 1922 de către Winkler (Germania) și în 1934 de Cidell (SUA), dar s-a aplicat la arderea cărbunilor în focarele generatoarelor de abur doar în ultimii 25-30 de ani. Folosirea arderii în strat fluidizat a reziduurilor menajere este și mai recentă, circa 10-15 ani.

Schema de principiu a unui focar cu ardere în strat fluidizat staționar este prezentată în Figura 2.12. În partea inferioară, unde are loc fluidizarea stratului de combustibil focarul are forma cilindrică, care se continuă apoi cu una paralelipipedică de secțiune pătrată mărginită de pereți membrană. În această zonă are loc schimbul principal de căldură dintre mediul din focar și apa care circulă prin țevi [70].

Combustibilul, cu granulație sub 10 mm, este introdus în focar cu ajutorul unuia sau mai multor transportoare melc. Debitul de combustibil se reglează modificând turația dozatorului interpus între buncăr și transportorul melc. Atât dozatorul cât și transportorul melc se recomandă să fie acționate cu motoare de curent continuu și turație reglabilă.

Primele focare pentru arderea combustibilului în strat fluidizat staționar aveau suprafața de sprijin a combustibilului (podeaua) constituită din bare de grătar, dispuse unele lângă altele la o distanță mică (1-2 mm), astfel încât să pătrundă aerul necesar fluidizării stratului, dar căderile de combustibil printre bare să fie cât mai mici. Neîndeplinirea decât în parte a acestui ultim deziderat a condus la adoptarea unei noi soluții constructive pentru podeaua focarului. Aceasta se execută dintr-o placă suport prevăzută cu un număr corespunzător de găuri în care se introduc duze pentru distribuția aerului. Forma duzelor, numărul de orificii, direcția de insuflare, modul în care se execută și se montează reprezintă de regulă brevete a unor firme de specialitate.

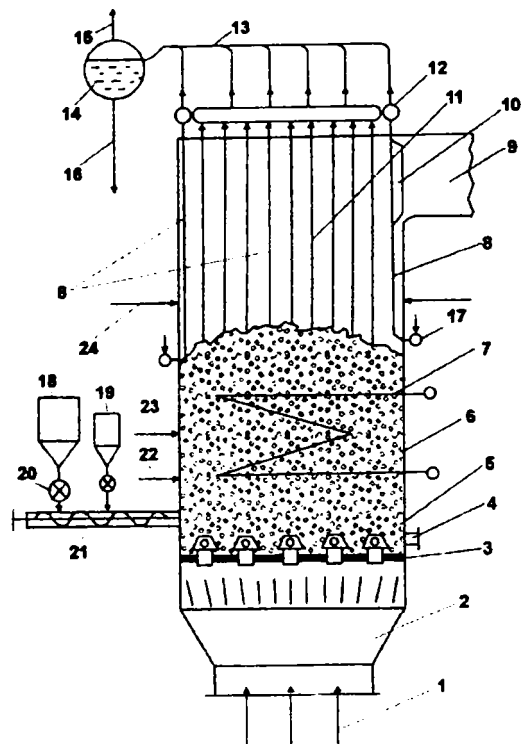


Figura 2.12. Schema unui focar cu ardere în strat fluidizat staționar

1 - aer primar, 2 - camera de aer cu sistem de distribuție pentru aer, 3 - placa suport, 4 - evacuare cenușă, 5 - duze, 6 - strat fluidizat, 7 - schimbător de căldură imersat, 8 și 11 - țevi de ecran, 9 - canal de evacuare gaze, 10 - fereastră de evacuare, 12 și 17 - colector superior și inferior, 13 - țevi de legătură, 14 - tambur, 15 - țevi pentru abur, 16 - țevi coborâtoare, 18 - buncăr combustibil, 19 - buncăr pentru calcar, 20 - dozator, 21 - transportor melc, 22 - arzător de pornire, 23 - aer secundar, 24 - aer terțiar.

Din camera de aer, prevăzută sau nu cu un sistem de distribuție din plăci, aerul primar trece prin tubul central al duzelor și prin orificiile acestora și iese cu o viteză de (2-4) m/s sub formă de jeturi. Acestea intră în coliziune cu combustibilul aflat pe placa suport a focarului și produce fluidizarea stratului.

2.4.2.2. Incineratoare cu ardere în strat fluidizat circulant

Focarele cu ardere în strat fluidizat staționar se comportă satisfăcător doar pentru un anumit combustibil bine precizat din punct de vedere al granulației și proprietăților energetice (de regulă așa numitul combustibil de proiect). Lărgirea benzii de calitate a combustibilului folosit, așa cum este cazul deșeurilor municipale ale căror caracteristici energetice pot varia în limite foarte largi, reclamă în primul rând posibilitatea modificării vitezei de insuflare a aerului. Cu creșterea vitezei de insuflare a aerului, o cantitate tot mai mare de particule de combustibil sunt antrenate înspre fereastra de ieșire a gazelor de ardere din focar, iar conținutul de nearse depășește uneori cu mult valoarea de 5 %, admisă ca limită superioară a economicității procedurii. În plus, crește și concentrația particulelor solide în gazele

de ardere și ca urmare se intensifică efectul de eroziune mecanică a țevilor suprafețelor de încălzire precum și murdărirea exterioară a acestora [70].

Pe de altă parte, atunci când întâmplător puterea calorică a deșeurilor este mai ridicată, este posibilă creșterea temperaturii în stratul fluidizat, înmuierea sau chiar topirea cenușii și zgurificarea stratului, ceea ce înseamnă abaterea de la principiul arderii în strat fluidizat și practic blocarea (înfundarea) focarului.

În tehnologia arderii în strat fluidizat circulant (ASFC) particulele de cenușă și combustibil nears, care părăsesc focarul împreună cu gazele de ardere prin fereastra de evacuare, sunt reținute într-un ciclon în proporție de peste 85 % și reintroduse în focar. În Figura 2.13 este prezentată schema de principiu a instalației de incinerare a deșeurilor municipale cu ardere în strat fluidizat circulant.

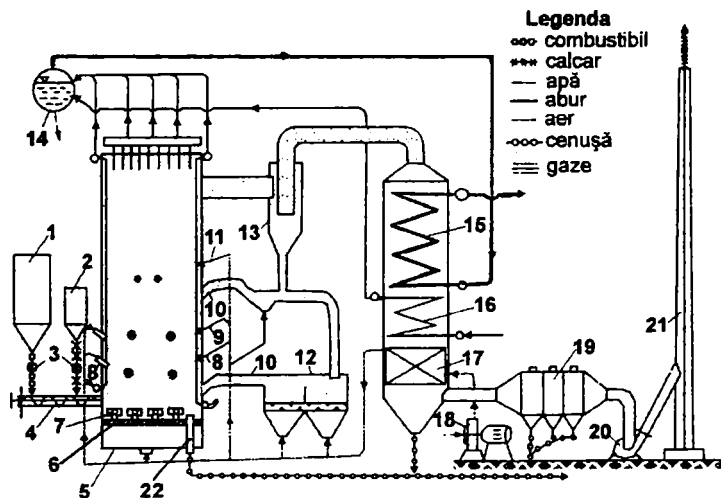


Figura 2.13. Schema unui focar cu ardere în strat fluidizat staționar

- 1 - buncăr combustibil, 2 - buncăr pentru calcar, 3 - dozator, 4 - transportor melc, 5 - camera de aer primar, 6 - placa suport, 7 - duze pentru aer primar, 8 - arzătoare pe hidrocarburi, 9 și 11 - insuflare aer secundar și terțiar, 10 - canale pentru recircularea cenușii, 12 - răcitor cenușă, 13 - ciclon, 14 - tamburul generatorului de abur, 15 - supraîncălzitor, 16 - preîncălzitor de apă, 17 - preîncălzitor de aer, 18 - ventilator pentru aer, 19 - electrofiltru, 20 - ventilator gaze, 21 - coș de fum, 22 - gură de evacuare a cenușii.

Particulele de combustibil cu dimensiuni de până la (15-20) mm sunt introduse în focar împreună cu praf de calcar, ambele dozate în conformitate cu sarcina instalației și gradul de desulfurare a gazelor de ardere.

2.5. Absorbția chimică în coloanele cu umplutură

2.5.1. Bilanțul de materiale al coloanei

În coloana de absorbție în contracurent, arătată schematic în Figura 2.14, lichidul absorbant intră prin partea superioară a coloanei cu un debit de L'_M , kmol/(h·m²), conținând X_2 kmol component solubil (solvat)/kmol absorbant (solvent). Concentrația mai poate fi exprimată sub formă c_2 , kmol solvat/m³ soluție [34].

Trecând prin coloană, concentrația solvatului crește de la X_2 până la X_1 sau c_1 . Gazul intră la baza coloanei cu debitul G'_M , $\text{kmol}/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$ component inert cu o presiune parțială a componentului solubil p_1 . La vârful coloanei, presiunea parțială a solvatului este p_2 .

Dacă pierderea de presiune în coloană se poate neglija în comparație cu presiunea totală P , se poate scrie bilanțul total de materiale sub forma:

$$L'_M \cdot (X_1 - X_2) = G'_M \left(\frac{P_1}{P - p_1} - \frac{P_2}{P - p_2} \right) \quad (2.38)$$

În mod similar, un bilanț de materiale între baza coloanei și un nivel oarecare al coloanei unde compozițiile sunt X și respectiv p duce la ecuația:

$$L'_M \cdot (X_1 - X) = G'_M \left(\frac{P_1}{P - p_1} - \frac{P}{P - p} \right) \quad (2.39)$$

Dacă se cunosc concentrația X_1 , presiunea parțială p_1 și raportul L'_M/G'_M , atunci ecuația (2.39) indică relația care există între variabilele X și p . Dacă se cunoaște relația între concentrații și densitatea soluției, atunci se poate obține ușor relația între X și c .

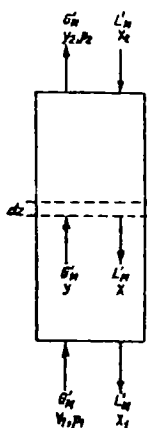


Figura 2.14. Coloana de absorbtie cu circulație în contracurent a fazelor

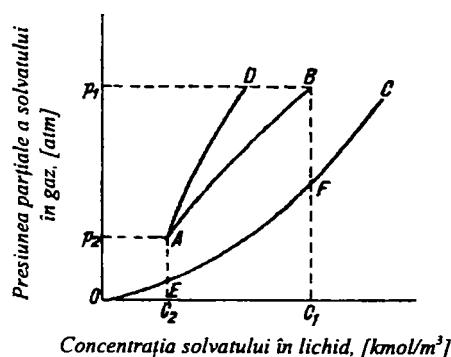


Figura 2.15. Linia de operație și curba de echilibru pentru o coloană de absorbtie în contracurent

La baza ecuației (2.39) stă premisa unui regim staționar de curgere și condiții constante de alimentare a coloanei [34].

În Figura 2.15, curba AB reprezintă o legătură tipică între p și C . Punctul B reprezintă condițiile la baza coloanei respectiv la intrarea gazului unde ambele concentrații, ale lichidului și ale gazului, sunt mari. Punctul A reprezintă condițiile la ieșirea din coloană unde presiunea parțială a componentului solubil s-a redus până la p_2 . Curba AB exprimă grafic relația între p și C și se numește „linia de operație”. Pe aceeași diagramă s-a reprezentat o curbă de echilibru, OC reprezentativă, care exprimă relația între concentrația solvatului în lichid și presiunea lui parțială în faza gazoasă, în stare de echilibru. Ea se determină din date de solubilitate. Forma acestei curbe depinde de natura solvatului și a absorbantului și de temperatura lichidului absorbant. În general aceste curbe sunt puțin concave cu concavitatea îndreptată în sus.

Pentru ca absorbtia să aibă loc, trebuie ca concentrația solvatului în gaz să fie mai mare decât cea în lichid corespunzătoare echilibrului, respectiv dreapta de

operație să fie situată deasupra curbei de echilibru. Pentru operația inversă, de desorbție, (sau stripare), linia de operație se găsește sub curba de echilibru [29].

În calculul proceselor de absorbție trebuie, de asemenea, ținut seama de cantitatea de căldură degajată la solubilizarea gazului, deoarece aceasta mărește temperatura lichidului și reduce solubilitatea gazului. Dacă această cantitate de căldură este suficient de mare, încât determină o creștere sensibilă a temperaturii lichidului, trebuie întocmit un bilanț termic pentru a calcula temperatura la diferite puncte ale coloanei.

O altă complicație intervine atunci când are loc o evaporare a absorbantului, în acest caz, este necesar a se calcula viteza de absorbție și evaporare la diferite niveluri ale coloanei cu ajutorul unor bilanțuri termice și de masă pentru a stabili compoziția gazului, a lichidului și temperatura la nivelurile respective [29].

În unele cazuri, componentul din faza gazoasă care se absoarbe este foarte ușor solubil în lichid și de aceea se poate neglija rezistența filmului lichid în comparație cu rezistența filmului de gaz. În aceste condiții, căderea de concentrație în filmul lichid poate fi, de asemenea, neglijată. Presiunea parțială p_i a componentului solubil din faza gazoasă, la interfața gaz-lichid, poate fi luată egală cu presiunea de echilibru p^* corespunzătoare concentrației masei principale a lichidului. Prin urmare, forța motrice în filmul gazos este egală cu diferența dintre presiunile citite pe linia de operații și curba de echilibru corespunzând oricărei concentrații c a solvatului din masa lichidului. Similar, presiunea medie a gazului inert p_{BM} în oricare punct al coloanei devine egală cu media logaritmică a diferențelor $P - p_A$ și $P - p_A^*$ unde p_A este presiunea parțială a solvatului în faza gazoasă și p_A^* este presiunea lui de echilibru.

Pentru cazul în care rezistența filmului de gaz este determinanta procesului de absorbție, se egalează debitul de component absorbit, obținut prin diferențierea ecuației (2.39) cu debitul de difuzie:

$$L'_M dX = \frac{G'_M \cdot P}{(P - p_A)^2} dp = k'_g \cdot a_e \cdot (p_A - p_A^*) dz = k'_g \cdot a_e \cdot P \cdot \frac{(p_A - p_A^*)}{p_{BM}} dz \quad (2.40)$$

În această ecuație, dz este înălțimea diferențială a coloanei (volum pe m^2 al secțiunii coloanei) și a_e este suprafața interfacială efectivă pe unitate de volum. De notat că în acest caz $k_g = k'_g$, și că coeficientul de transfer de masă k'_g are aceleași unități ca și k_g dar este independent de compoziția gazului. Între ei există relația:

$$k'_g = k_g \cdot \frac{p_{BM}}{P} \quad (2.41)$$

Presiunea parțială a gazului inert se obține ușor cunoscând presiunea totală și curbele EF și AB din Figura 2.15. În acest fel se obține p_{BM} ca o funcție de X și înălțimea coloanei rezultă prin integrarea expresiilor din ecuațiile de mai jos:

$$H = \int_0^H dz = L'_M \cdot \int_{X_1}^{X_2} \frac{p_{BM} dx}{k'_g \cdot a_e \cdot P \cdot (p_A - p_A^*)} = G'_M \cdot \int_{p_1}^{p_2} \frac{p_{BM} dp}{k'_g \cdot a_e \cdot (P - p_A^*)^2 \cdot (p_A - p_A^*)} \quad (2.42)$$

Deși, adeseori, este posibil de a utiliza forme simplificate ale acestei relații, ea trebuie totuși folosită în toate cazurile în care presiunea gazului inert variază apreciabil de-a lungul coloanei. Sunt situații în care o mare parte din gazul care intră în coloană este absorbit și coeficientul de transfer de masă în filmul de gaz variază foarte mult datorită micșorării vitezei gazului. Dacă este cunoscută relația dintre $k'_g \cdot a_e$ și G'_M atunci se poate ține seama de variația coeficientului volumic $k'_g \cdot a_e$ la integrarea ecuației (2.42).

În analiza datelor obținute la testarea unor coloane de absorbție, $k'_g \cdot a_e$ va rezulta dintr-o integrare. O valoare aproximativă se poate, totuși, obține, folosind media valorilor p_{BM} la cele două extremități ale coloanei [34].

În condițiile în care rezistența principală la transferul de masă se găsește în filmul lichid se poate admite echilibrul aceluiasi component între interfață și masa fazei gaz. Forța motrice a procesului este, prin urmare, diferența de concentrație $(c_A^* - c_A)$ rezultată din curba de echilibru și linia de operație pentru oricare presiune parțială p_A din masa gazului.

Combinând bilanțul de materiale cu ecuația de difuzie, rezultă:

$$L'_u dX = k_i \cdot a_i \cdot (c_i^* - c_i) dz \quad (2.43)$$

de unde:

$$H = L'_u \cdot \int_{x_1}^{x_2} \frac{dX}{k_i \cdot a_i \cdot (c_i^* - c_i)} \quad (2.44)$$

După ce s-au trasat curba de echilibru și linia de operație, se pot ușor calcula termenii de sub semnul integralei și efectua integrarea, grafic.

Dacă densitatea lichidului ρ_l poate fi considerată constantă, avem:

$$L'_u dX = \frac{L}{\rho_l} dc_i; \quad H = \frac{L}{\rho_l} \cdot \int_{x_1}^{x_2} \frac{dc_i}{k_i \cdot a_i \cdot (c_i^* - c_i)} \quad (2.45)$$

unde L este debitul de lichid exprimat în $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

2.5.2. Procedeu simplificat de calcul pentru amestecuri gazoase diluate

Procedeu general, poate fi simplificat considerabil, în următoarele condiții:

- Presiunea parțială a componentului inert rămâne, practic constantă sau egală cu presiunea totală din coloană;
- Coeficientul volumic $\text{kg} \cdot \text{ae}$ sau $\text{kl} \cdot \text{ae}$ rămâne constant de-a lungul coloanei.
- Concentrația în component solubil (solvat) a fazei gazoasă și lichide este suficient de mică, astfel încât presiunea parțială p poate fi considerată proporțională cu concentrația Y (exprimată în kmol/kmol component inert) și concentrația în lichid c , este proporțională cu concentrația X (exprimată în kmol solvat/ kmol solvent), respectiv $Y = y = p/P$ și $X = x = c/\rho_M$, unde ρ_M este densitatea lichidului exprimată în kmol/m^3 .

În aceste condiții $G_M = G'_M$ și $L'_M = L_M$. Exprimând concentrațiile în rapoarte molare se poate scrie bilanțul de materiale, în mod exact, sub forma [34]:

$$L'_M \cdot (X_1 - X) = G'_M \cdot (Y_1 - Y) \quad (2.46)$$

sau aproximativ, ca:

$$L_M \cdot (x_1 - x) = G_M \cdot (y_1 - y) \quad (2.47)$$

În Figura 2.16 este trasată linia de operație AB care reprezintă relația între x și y dată de ecuația (2.47). Punctul B reprezintă condițiile la baza coloanei (intrarea gazului și ieșirea lichidului) unde concentrațiile sunt y_1 și x_1 . Punctul A reprezintă condițiile la ieșirea din coloană unde concentrațiile sunt y_2 și x_2 . Deoarece ecuația (2.47) este liniară sunt necesare numai concentrațiile de intrare și ieșire pentru trasarea liniei de operație.

În sistemele în care rezistența filmului de gaz este determinantă, diferența de concentrație între faza gazoasă și lichidă, deci forța motrice a procesului, este reprezentată de distanța pe verticală între linia de operație și curba de echilibru, respectiv AE și BF. Ecuația transferului de masă se poate scrie astfel:

$$L_u dx = G_u dy = K_g \cdot a_g \cdot P \cdot (y - y^*) dz = \frac{K_i \cdot a_i}{\rho_u} \cdot (x^* - x) dx \quad (2.48)$$

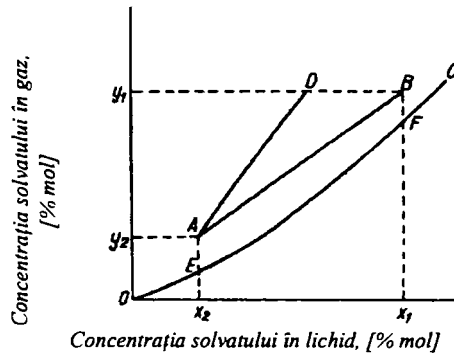


Figura 2.16. Diagrama curbei de echilibru și linii de operație

Înălțimea coloanei se poate calcula fie în raport cu compoziția fazei gazoasă folosind ecuația:

$$H = \frac{G_M}{K_g \cdot a_e \cdot P} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y^*} \quad (2.49)$$

sau în raport cu compoziția fazei lichide:

$$H = \frac{L_M}{\rho_L \cdot K_L \cdot a_e} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x^* - x} \quad (2.50)$$

Ecuațiile (2.49) și (2.50) s-au obținut din ecuația (2.48) admitând că coeficienții totali de transfer de masă sunt constanți. Dacă lichidul este o soluție diluată, atunci se poate scrie:

$$H = \frac{L}{\rho_L \cdot K_L \cdot a_e} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x^* - x} = \frac{L}{\rho_L \cdot K_L \cdot a_e} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X^* - X} \quad (2.51)$$

2.5.3. Debitul minim de absorbant

Din ecuația (2.48) rezultă în mod evident că panta liniei de operație din Figura 2.16 este L_M/G_M . Din această figură rezultă de asemenea că valori mari ale raportului L_M/G_M corespund la o linie de operație mult înclinată și la valori mari ale forței motrice, respectiv a diferențelor de concentrație $x^* - x$ sau $y - y^*$. În consecință, debitul de gaz și de lichid au o mare influență asupra dimensiunilor coloanei, independent de efectul lor asupra coeficientului volumic $K_g \cdot a_e$ sau $K_L \cdot a_e$. Linii AD și AB din Figurile 2.15 și 2.16 reprezintă condițiile în două coloane de absorbție care funcționează în același domeniu al compozițiilor fazei gazoase, dar cu diferite rapoarte lichid/gaz. Linia AD este mai îndepărtată de curba de echilibru și deci înălțimea de umplură necesară pentru absorbția aceleiași cantități de component solubil, va fi mai mică. Pe măsură ce raportul L_M/G_M scade, linia de operație se apropie de curba de echilibru și forța motrice care cauzează difuzia se micșorează. O intersecție a liniei de operație cu cea de echilibru va reprezenta o stare de echilibru în punctul respectiv al coloanei, stare care nu se atinge, practic, într-o coloană cu lungime finită. Prin urmare există o valoare a raportului L_M/G_M sub care coloana de absorbție nu mai poate funcționa, indiferent de înălțimea ei. Pentru un debit de gaz dat, debitul de lichid care corespunde acestei valori minime a raportului L_M/G_M a fost definit ca debitul minim de lichid și poate fi folosit ca o bază pentru calculul unui debit practic din coloana respectivă [29].

Trebuie făcută o distincție între debitul minim de lichid și debitul minim de udare care este o funcție de caracteristicile corpurilor de umplere și de suprafața secțiunii transversale a coloanei. Debitul practic de lichid cu care funcționează coloana se va alege ca o soluție optimă între costurile volumului adițional al coloanei și costurile de recuperare a componentului solubil din soluția lui diluată în solventul respectiv. O regulă care s-a dovedit a fi valabilă în multe cazuri practice este dată de condiția ca linia de operație și curba de echilibru să aibă aproximativ aceeași pantă în domeniul de concentrație care interesează. Debitele maxime ale lichidului și gazului sunt determinate de limita de înecare a coloanei și de tendințele de antrenare ale fazei gazoase.

2.5.4. Influența căldurii asupra absorbției

În metodele de proiectare a coloanelor de absorbție, expuse anterior, s-a admis că poziția curbei de echilibru în diagrama $p - c$ sau $x - y$ este cunoscută. Deoarece solubilitatea gazului depinde de temperatura solventului, nu se poate trasa curba de echilibru corespunzătoare întregii coloane, până ce nu se cunoaște temperatura solventului la fiecare valoare a concentrației lui. Dacă se contactează un gaz foarte diluat cu o mare cantitate de solvent, efectul termic care însoțește dizolvarea componentului solubil, poate fi așa de mic în comparație cu capacitatea calorică a lichidului, încât operația este practic izotermă. În industrie, există însă multe cazuri în care temperatura lichidului absorbant crește considerabil. Ca exemplu pot fi citate uscarea aerului cu acid sulfuric concentrat, absorbția trioxidului de sulf în acid sulfuric, dizolvarea acidului clorhidric gazos în apă etc. Cantitatea de căldură degajată la solubilizarea acidului clorhidric în apă este așa de mare încât îndepărtarea ei devine un factor determinant în proiectarea utilajului pentru absorbție [34].

În cele mai multe cazuri, corecția pentru variația temperaturii datorită căldurii de solubilizare sau de condensare a vaporilor se face relativ simplu. Această corecție se face știind că, căldura degajată este o funcție de variația concentrației lichidului. Dacă se cunoaște capacitatea calorică a solventului se poate calcula ușor creșterea temperaturii în funcție de concentrație. După aceasta, se poate trasa o curbă de echilibru a compoziției gazului în funcție de concentrația lichidului, care ține seama de variația temperaturii de-a lungul coloanei.

Cantitatea de căldură degajată este, de obicei, cea mai mare la baza coloanei unde componentul solubil este absorbit cu viteza cea mai mare. Aceasta are ca efect deplasarea în sus a capătului superior al curbei de echilibru, așa cum rezultă din Figura 2.17.

Capătul inferior al curbei, corespunzând vârfului coloanei de absorbție, poate rămâne o linie dreaptă cu panta corespunzătoare temperaturii inițiale a solventului. Curba de echilibru EF care corespunde temperaturilor reale din coloană se trasează calculând în primul rând creșterea de temperatură pentru fiecare valoare a concentrației x cuprinsă între x_2 și x_1 . Această curbă, EF, este apoi utilizată în calculele de proiectare. Dacă rezistența filmului lichid este determinantă și temperatura la interfață este egală cu cea din masa lichidului, curba de echilibru este E'F' și procedeul va fi același.

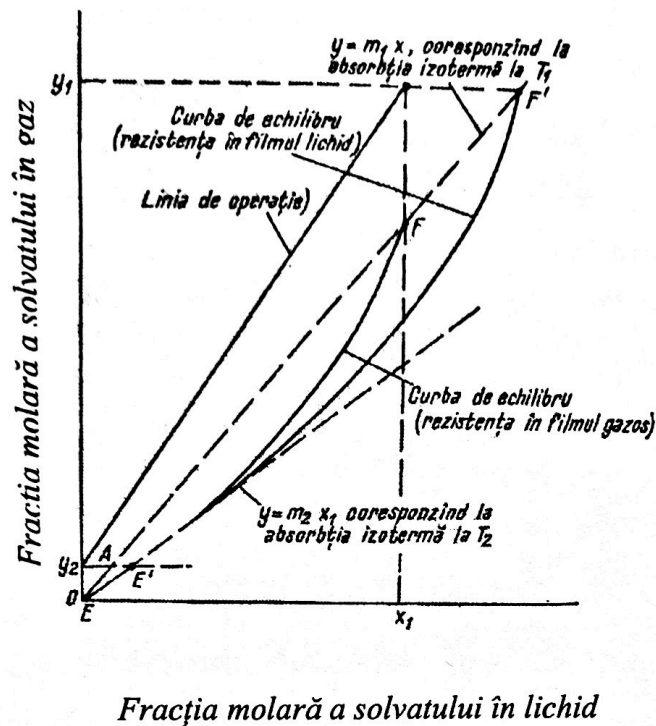


Figura 2.17. Efectul temperaturii asupra curbei de echilibru

Calculul răcirii solventului datorită pierderilor de căldură prin pereții coloanei este mai complicat deoarece această răcire este o funcție de lungimea coloanei și în mai mică măsură de concentrația lichidului. Teoretic, curba de echilibru poate fi localizată prin încercări succesive până ce prin integrare se ajunge la o relație între lungime și concentrație la care corespunde o relație temperatură-concentrație în concordanță cu poziția admisă a curbei de echilibru. Deoarece debitul minim de lichid necesar pentru absorbția solvatului este determinat de poziția capătului superior al liniei de operație, uneori este economic să se răcească lichidul la baza coloanei prin introducerea unei serpentine sau aplicarea unei mantale, la coloanele mici, prin care circulă apă de răcire. Dacă amestecul gazos, care intră în coloană, este rece poate avea loc răcirea lichidului chiar înainte de ieșirea lui din coloana de absorbție. Un efect similar are loc dacă lichidul absorbant este volatil și gazul care intră în coloană nu este saturat cu vapori de solvenți. Dacă solventul este apa, evaporarea apei în curentul nesaturat al gazului poate avea un efect considerabil de răcire, datorită căldurii latente, mari, a apei. În fiecare din aceste cazuri, lichidul va avea o temperatură mai mare, la oricare nivel al coloanei, decât la cele două capete ale ei. Uneori, efectele termice de acest fel pot fi așa de mari încât linia de operație și curba de echilibru se intersectează având ca rezultat evaporarea solventului în partea inferioară a coloanei și condensarea lui în partea superioară.

3. Contribuții teoretice la tematica de cercetare și realizări practice

Atunci când se fac referiri la protecția mediului, cel mai adesea se vizează ecosistemele naturale precum apa, aerul, solul, sau fauna respectiv flora. Se uită că de fapt, și omul de azi și de mâine, face parte din mediu. A proteja mediul înseamnă deci, de fapt, cu totul altceva decât a proteja una sau alta dintre entitățile fizice sau biologice de pe Terra; înseamnă, nici mai mult nici mai puțin decât a respecta concomitent obligațiile față de cei prezenți și față de generațiile viitoare, demonstrând un real spirit de comunitate. De aceea, pentru continuarea evoluției socio-economice sunt necesare strategii noi bazate pe principiile dezvoltării durabile.

Una din cerințe este gestionarea corectă a deșeurilor, care - prin natura lor - reprezintă, atât o sursă de poluare, cât și o resursă de materii prime secundare.

Strategiile la nivel european recomandă următoarele acțiuni de gestionare a deșeurilor:

- prevenirea apariției deșeurilor,
- tratarea deșeurilor,
- reciclarea și reutilizarea,
- optimizarea metodelor de eliminare finală.

Aceasta ierarhie este adoptată și în Strategia Națională de Gestionare a Deșeurilor. Planul de Acțiune elaborat pentru implementare trasează liniile generale de realizare a obiectivelor impuse de legislația europeană în domeniu, pe care România trebuie să le atingă după aderarea sa la Uniunea Europeană.

În prezent, în România funcționează un sistem de gestionare a deșeurilor bazat pe colectare neselectivă și eliminare prin depozitare. România este conștientă de faptul că trebuie să atingă țintele stabilite prin Aquis-ul Comunitar și în acest scop trebuie să introducă tehnici și tehnologii noi în managementul integrat al deșeurilor. Neavând cunoștințele și experiența necesară pentru a aplica astfel de tehnologii la nivel național, România își propune - într-o prima etapă - să realizeze instalații demonstrative care să servească la evaluarea metodelor de gestionare a deșeurilor considerate optime. Aceste instalații demonstrative servesc obținerii parametrilor tehnico-economici reali dar și a dezvoltării experienței de proiectare, realizare, exploatare. Nu în ultimul rând, rezultatele contribuie la creșterea gradului de informare a populației, respectiv obținerea acceptului acesteia de a contribui la generalizarea și aplicarea informației. Proiectele de instalații demonstrative sunt astfel concepute încât să se acopere toate sursele și tipurile de deșeuri, precum și toate etapele de gestionare a deșeurilor, de la colectare până la eliminarea finală.

Managementul integrat al deșeurilor începe prin prevenirea generării de deșeuri sau minimizarea cantității generate, care se planifică în strânsă corelare cu gospodărirea resurselor și produselor. Prevenirea generării deșeurilor ca și generarea deșeurilor, depind de factori precum activitățile economice, modelul de producție și consum, modificările demografice, inovațiile tehnologice. Domeniul țintă major pentru prevenirea apariției deșeurilor este industria producătoare. Există o cerință evidentă de îmbunătățire a cunoștințelor în ceea ce privește prevenirea deșeurilor în cadrul tehnologiilor de producție folosite în România. În special respectarea cerințelor directivei privind Prevenirea și Controlul Integrat al Poluării

(IPPC), preluată prin OUG 34/2002, va convinge agenții industriali de beneficiile, atât ecologice, cât și economice ale prevenirii producerii deșeurilor.

În ierarhia opțiunilor de gestionare durabilă a deșeurilor recuperarea lor reprezintă o prioritate ce trebuie aplicată înaintea eliminării prin depozitare. În ceea ce privește deșeurile municipale, politica României trebuie să se concentreze asupra deșeurilor de ambalaje, de hârtie, deșeurilor biodegradabile și asupra deșeurilor din construcții și demolări. În ceea ce privește bunurile de consum, reciclarea și recuperarea se vor orienta asupra deșeurilor de anvelope uzate, baterii, echipamente electrice și electronice și vehicule uzate.

Este bine cunoscut că recuperarea și reciclarea vor fi un succes numai dacă materialele colectate și sortate vor fi, în final, utilizate în cadrul ramurilor industriale specifice. De aceea, tehnologiile de producție din industria de sticlă, metal, hârtie, carton, plastic și altele trebuie adaptate pentru a putea prelua aceste materiale. În viitorul apropiat se preconizează adoptarea unor programe naționale economice speciale pentru a motiva industriile să se implice în procesul de reciclare.

Deșeurile biodegradabile reprezintă circa 51 % din deșeurile municipale din România. Pentru a atinge obiectivele generale de recuperare, reciclare și de reducere a materiilor biodegradabile trimise spre depozitarea finală trebuie utilizate toate măsurile posibile de valorificare a deșeurilor organice.

Pentru a utiliza în mod eficient compostarea este necesară o colectare separată a materiei organice din deșeuri. De aceea, în Planul Național se prevede colectarea selectivă a deșeurilor biodegradabile doar din zonele cu densitate medie și mică a populației. Același normativ prevede ca obiectiv național colectarea unei cantități de 100-120 kg/(loc-an) deșeuri organice pentru compostare.

Pentru a atinge țintele din Directiva 99/31/EC privind depozitarea, s-a elaborat HG 349/2005 și se impune minimizarea conținutului de materie organică în deșeurile trimise la depozitare, având ca bază anul 2002, după cum urmează [8]:

- cu 50 % până în 2009,
- cu 65 % până în 2016.

Aceste obiective pot fi realizate în unele regiuni prin colectarea separată și compostarea materiei organice. În zonele urbane dense aceste obiective se pot atinge doar prin incinerare sau pretratare mecano-biologică a deșeurilor municipale.

Ca politică generală referitoare la deșeurile periculoase literatura de specialitate prevede necesitatea ca toate companiile industriale să-și revizuiască tehnologiile de producție, pentru a identifica în ce măsură cantitatea și gradul de pericolozitate a deșeurilor generate poate fi redus prin organizarea și luarea de măsuri tehnice interne. Conform Planului Național de Acțiune, pentru tratarea deșeurilor periculoase sunt în curs de modernizare sau construcție unități speciale. Pentru incinerarea deșeurilor industriale se preconizează utilizarea cuptoarelor de ciment, în care deșeurile vor putea fi valorificate prin coincinerare.

În ceea ce privește deșeurile medicale, se prevede ca spitalele să instituie sisteme de colectare separată, pentru a minimiza cantitatea totală de deșeuri infecțioase. Pentru pretratarea deșeurilor medicale vor fi implementate tehnologii de dezinfectare. Pentru eliminarea finală a acestora vor fi modernizate instalațiile existente, incineratoarele perimate din spitale urmând a fi închise.

În momentul de față, conform strategiei de conformare a României la normativele europene, corelat cu posibilitățile și condițiile naționale, este acceptată idea că depozitarea în condiții ecologice este necesară în toate regiunile României, ca soluție de eliminare finală a deșeurilor nerecuperabile și nerecyclabile. Depozitele de deșeuri trebuie să îndeplinească însă toate condițiile cerute de legislația națională și europeană, fără excepții. De aceea, depozitele a căror modernizare nu este

eficientă economic și ecologic vor fi închise. În paralel, se planifică realizarea de noi depozite regionale, deservite de stații de transfer. În orice altă situație mediul ar suferi prin poluare.

Poluarea atmosferei se definește prin prezența în atmosferă a unor substanțe care, în funcție de natura, concentrația și timpul de acțiune afectează sănătatea, generează disconfort și/sau alterează mediul. Din definiție reiese că se vizează atât unii dintre constituenții normali ai aerului care pot fi considerați poluanți, în cazul în care se găsesc în alte concentrații decât cele normale, cât și alte substanțe diferite de constituenții normali ai aerului.

Incinerarea deșeurilor este constrânsă de reglementări privind protecția mediului și de constrângerile economice. Noile reglementări în domeniul protecției mediului au dus la adoptarea unor soluții extreme, în special în privința epurării gazelor de ardere, pentru a încadra emisiile în norme foarte scăzute. Aceste valori sunt mai severe comparativ cu cele pentru arderea combustibililor fosili.

În țările dezvoltate, epurarea gazelor în patru etape a devenit o cerință obligatorie pentru incineratoarele de deșeuri. Astfel se procedează la desprăfuire, desulfurare și declorurare, denoxare precum și eliminarea metalelor grele. Practic, incineratorul devine o adevărată centrală dotată cu o uzină chimică. Costurile necesare procesului de incinerare și de epurare a gazelor de ardere au crescut continuu, ajungând la valori de circa 230 Euro/t deșeu eliminat. Noile reglementări privind depozitarea deșeurilor în deponeuri, de exemplu în Germania, în ultimii 5 ani, au impus dezvoltarea de noi tehnologii privind incinerarea. Costurile de circa 20 Euro/t deșeu depozitat în deponeuri sunt extrem de ridicate și au influențat întreaga piață europeană. Incineratoarele de deșeuri sunt nevoite să caute combustibili la prețuri cât mai mici, prin diferite strategii de marketing de achiziție. În paralel, puterea calorică inferioară a crescut cu consecința creșterii temperaturii de ardere și cu o creștere dramatică a problemelor precum coroziunea, zgurificarea și murdărirea focarului și a canalelor de gaze. Replica tehnicii la aceste neajunsuri presupune arderea deșeurilor pe grătare răcite cu apă, modificarea geometriei focarului, optimizarea injecției aerului secundar pentru ardere și găsirea unor noi materiale pentru pereții focarului precum materiale ceramice. Toate aceste modificări fac modelarea matematică și simulările numerice mai atractive îndeosebi pentru aplicații practice.

3.1. Prezentarea conceptului UPSWING

Cercetarea experimentală privind reducerea concentrației emisiilor poluante de mercur provenite din incinerarea deșeurilor municipale s-a desfășurat în cadrul unui proiect de cercetare finanțat de Uniunea Europeană, prin intermediul Programului Cadru 5 (FP5), proiect purtând acronimul UPSWING (Unification of Power Plant and Solid Waste Incinerator on the Grate – Integrarea unui incinerator de deșeuri la o centrală termică) - <http://www.eu-projects.de/UPSWING>, precum și cu suportul financiar al programului de cofinanțare CORINT numărul 42 din 04.11.2003 al Centrului Național de Management Programe.

În cadrul cercetării s-a analizat un nou concept ce propune cuplarea unui incinerator de deșeuri municipale la o centrală termică pe cărbune, în așa fel încât gazele de ardere provenite din incinerarea deșeurilor, desprăfuite și parțial epurate, să servească drept agent purtător pentru cărbunele pulverizat. Dioxinele și furanii, componente nocive, sunt distruse de către temperaturile ridicate datorate arderii cărbunelui, în timp ce dioxidul de sulf din gazele incineratorului este reținut în

instalația pentru desulfurare și așa existentă a sistemului termocentralei de tratare a gazelor.

În cadrul acestui proiect au conlucrat 11 parteneri din 7 țări, după cum reiese din Tabelul 3.1, fiecare având roluri distincte și sarcini precise.

Tabelul 3.1. Lista participanților în cadrul proiectului UPSWING

Nr.	Denumirea instituției	Țara
1	Universität Stuttgart (USTUTT) Department: Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD)	Germania
2	Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (FZK) Institute for Technical Chemistry - Thermal Waste Treatment Division	Germania
3	Mitsui Engineering and Shipbuilding Co LTD (MBEL) Technology and Engineering, Mitsui Babcock Energy Limited	Scotia
4	KEMA Nederland B.V. - Department KPS	Olanda
5	Wroclaw University of Technology - Politechnika Wroclawska (WUT) Mechanical Power Engineering Faculty	Polonia
6	Elektrownia Turow s.a (TUROW) Wydział ip Elektrownia Turow s.a.	Polonia
7	Czech Technical University of Prague (CTUP) Department of Fluid Dynamic and Power Engineering - Division of Power Engineering	Cehia
8	Sokolovska Uhelna a.s. (SUAS) Divize Energetika	Cehia
9	Universitatea Politehnica Timișoara (UPT) Facultatea de Mecanică, Departamentul de Mașini Termice și Transporturi, Catedra de Termotehnică, Mașini Termice și Autovehicule Rutiere	România
10	Institutul de Studii și Proiectări Energetice SA (ISPE) Institute of Power Studies and Design / Business Development Division / Studies and International Program Department	România
11	Technical University Sofia (TUS) Research Laboratory for Coal Utilisation Technologies (RL CUT)	Bulgaria

Comparația cu alte sisteme de co-incinerare și alte scenarii de combinare, avantajele și dezavantajele sistemelor, precum și considerațiile teoretice privind poluanții ce provin din incinerarea deșeurilor sunt descrise de [112] și [25].

În urmă cu circa douăzeci de ani grupuri de specialiști au început să analizeze incinerarea deșeurilor din prisma impactului parțial real sau presupus, asupra mediului înconjurător. În primul rând s-au analizat emisiile de dioxine și furani. În unele țări din Europa Centrală, de exemplu Germania, aceste analize au dus la o opoziție puternică din partea publicului pentru implementarea tehnologiilor de incinerare a deșeurilor. De asemenea, la începutul anilor '80 standardele de mediu cu privire la incinerarea deșeurilor erau departe de cele actuale. În timp limitele legislative pentru emisiile în aer a diferiților poluanți specifici au fost reduse în paralel cu creșterea calității pentru reziduurile solide și perfecționarea instrumentelor de măsură și a tehnologiilor de epurare.

Înăsprirea reglementărilor legislative a dus la implementarea unor măsuri tehnice foarte sofisticate pentru re tehnologizarea unităților vechi de incinerare și la optimizarea celor noi. Sistemele de epurare selective, lucrând în mai multe trepte,

au fost completate cu sisteme de recuperare a poluanților. Astfel, costurile de investiție precum și cele de exploatare au atins nivele extrem de ridicate.

În prezent, aspectele economice ale tratării termice a deșeurilor sunt din nou în actualitate. Marea provocare o constituie dezvoltarea unor strategii simple care să minimizeze costurile de investiție și exploatare fără a depăși limitele impuse de standardele de mediu actuale.

Abordarea acestei direcții a fost materializată prin utilizarea unor tehnologii de vârf în incinerarea deșeurilor [112]. Prin măsuri primare simple și eficiente s-a optimizat în primul rând controlul arderii realizându-se:

- reducerea formării poluanților în gazele de ardere, de exemplu PCDD/PCDF,
- reducerea efortului de epurare a speciilor poluante specifice,
- îmbunătățirea calității cenușii de la baza focarului incineratorului și pregătirea acesteia pentru a putea fi utilizată.

Totuși, limitele maxim admise în emisie nu puteau fi respectate decât cu eforturi financiare deosebite. Pentru diminuarea costurilor de incinerare a deșeurilor, pot fi luate în considerare două aspecte:

- incinerarea sau co-incinerarea deșeurilor respectiv a fracțiilor de deșeuri în unități independente sau nu de tratare termică, precum termocentrale ce ard cărbune sau cuptoarele de ciment,
- cuplarea sistemelor de incinerare a deșeurilor cu alte unități de ardere, în ideea de a folosi un singur sistem de depoluare a gazelor de ardere pentru ambele procese.

Legislația românească [7] stipulează aceste posibilități și încurajează astfel aplicarea lor.

În cele ce urmează, se vor detalia doar unitățile de tip termocentrală pe cărbune vor fi luate în considerare ca o alternativă pentru procesele termice de co-combustie sau combinații. Vor fi descrise pe scurt câteva procese-concepte. Poluanții specifici luați în considerare sunt clorul, sulful, câteva metale grele volatile, precum și dioxinele și furanii.

Co-incinerarea deșeurilor în centralele termice sau cuptoare de ciment se practică în câteva țări europene. Problemele legate de co-incinerare sunt potențialele depășiri ale emisiilor, precum și probleme de operare datorate coroziunii provocate de constituenții deșeurilor, în special prin conținutul ridicat al clorului. În unele cazuri se folosesc doar deșeuri pretratate. Este evident faptul că o reducere în dimensiune a deșeurilor municipale solide pentru a putea fi folosite în sistemul de ardere pulverizată a termocentralelor pe cărbune este aproape imposibilă. Condiționarea deșeurilor prin pretratarea lor trebuie acoperită financiar, reducându-se astfel beneficiile economice ale utilizatorului. Pe de altă parte, combustibilul din deșeuri este subvenționat prin sistemul public de management al deșeurilor, deci atractiv din punct de vedere economic. Doar calcule economice concrete pot contura soluția optimă.

Reglementările naționale legislative din diferite țări impun înlocuirea combustibililor clasici de către deșeuri, într-o anumită proporție (25 % din producerea de energie în Germania), la fel și emisiile în aer produse de co-incinerarea deșeurilor [112]. În Germania, fracția de poluanți din gazele de ardere emisă teoretic de incineratoarele de deșeuri trebuie să îndeplinească standardele pentru deșeuri, în timp ce fracția reziduală a acelorași poluanți trebuie să îndeplinească standardele pentru respectivul proces termic, cu precădere pentru combustibilul cu care se co-incinerează deșeurile. Aceste standarde sunt mai puțin severe. Co-incinerarea se bazează pe diferențele dintre standardele de emisii pentru diferite procese și poate fi privită ca o diluție a gazelor de ardere provenite din

incinerarea deșeurilor în gazele de ardere ale întregului proces. În prezent, compatibilitatea co-incinerării deșeurilor face subiectul unor cercetări și dezbateri intense.

Un alt aspect adesea neglijat, îl reprezintă eliminarea deșeurilor reziduale, în cazul în care fracțiile de deșeuri având o putere calorifică ridicată și puțin poluante, sunt extrase din totalitatea deșeurilor și folosite pentru substituirea combustibililor clasici. Deșeurile reziduale sunt caracterizate de o putere calorifică scăzută și un conținut ridicat de poluanți și de aceea necesită un combustibil adițional ca suport pentru a menține temperaturile ridicate necesare arderii complete. Asemenea strategii ar presupune ca statul să subvenționeze combustibilul provenit din deșeuri și să cheltuiască din nou pentru a compensa puterea calorifică scăzută a deșeurilor prin folosirea combustibililor clasici.

3.1.1. Cuplearea unui incinerator de deșeuri la o termocentrală

Cuplearea unui incinerator de deșeuri la termocentrală poate fi realizată în diferite moduri, descrise schematic în Figura 3.1 [112].

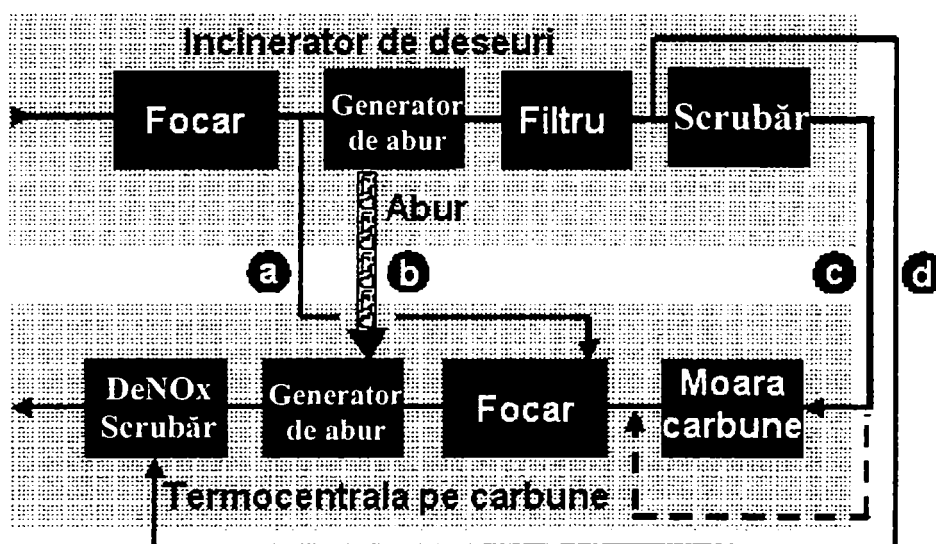


Figura 3.1. Posibilități de cuplare a unui incinerator de deșeuri la o centrala termică

Varianta a) presupune transferul gazelor fierbinți de la incinerator direct în focarul cazanului și poartă numele de combustie satelit. Varianta b) asigură transferul aburului provenit de la incinerator în circuitul de abur al cazanului. Cazul b) și c) se bazează pe transferul gazelor de ardere parțial epurate spre cazan, în circuitul de aer primar și constituie Conceptul UPSWING. Situațiile b) și d) coroborate cu transferul gazelor de ardere parțial epurate spre sistemul de epurare al cazanului reprezintă alte posibile soluții.

3.1.1.1. Combustia satelit

Pentru a evita sortarea și pretratarea deșeurilor necesare pentru coincinerare și pentru a efectua o tratare termică a deșeurilor solide municipale, conceptul „Combustiei Satelit” propune incinerarea deșeurilor într-o cameră separată de combustie și transferarea gazelor de ardere, fără recuperare de energie termică și fără o epurare prealabilă, direct în focarul cazanului din centrala pe cărbune. Prin acest procedeu se evită ajungerea cenușii grosiere în cazan, dar se transferă totuși cenușa zburătoare împreună cu metalele grele volatilizate, favorizând corodarea rapidă a focarului [112].

3.1.1.2. Cuplarea pe partea de abur

Aceasta prevede introducerea aburului de la incinerator în circuitul cazanului și reduce astfel gradul de încălzire al turbinelor incineratorului. Cuplarea celor două circuite de abur poate fi făcută în mai multe feluri. Aburul provenit de la incinerator poate fi folosit pentru supraîncălzirea aburului generat de cazan. În acest caz parametrii generatorului de abur pot fi menținuți la valori mai mici, cu o temperatură maximă a aburului de 250 °C. Dacă generatorul de abur al incineratorului de deșuri funcționează la temperaturi mai mari, crește semnificativ riscul coroziunii. Acest risc poate fi redus prin separarea supraîncălzitorului incineratorului și încălzirea cu gaz natural [112].

3.1.1.3. Cuplarea celor două sisteme de epurare a gazelor de ardere

Se propune transferul gazelor de ardere, desprăfuite, provenite de la incineratorul de deșuri, în sistemul de epurare a gazelor de ardere ale cazanului. Poluanții persistenți din gazele desprăfuite ale incineratorului sunt mercurul, dioxinele și furanii (PCDD/F) și acizii halogenați. Oxizii de sulf și de azot se regăsesc în ambele instalații de combustie. Acizii halogenați sunt reținuți împreună cu oxizii de sulf în scrubărul de desulfurare al cazanului. Mercurul, dioxinele și furanii provoacă însă probleme majore prin emisiile în atmosferă, dar și prin contaminarea nedorită a gipsului produs în scrubărul de desulfurare și afectarea întregului ansamblu.

3.1.1.4. Conceptul UPSWING

Ținând cont de aceste considerente, precum și de tendințele în dezvoltarea managementului infrastructurii deșeurilor, în cadrul unui brevet de invenție din Germania [25] s-a dezvoltat conceptul UPSWING (**U**nification of **p**ower plant generation and **s**olid **w**aste **i**ncineration on the **g**rate – Implementarea unui incinerator de deșuri solide pe grătar la o instalație industrială de producere a energiei). Se prevede cuplarea unui incinerator de deșuri la o centrală pe cărbune, lucrând în cogenerare, cuplarea realizându-se atât pe partea de abur cât și pe partea de gaze de ardere. În Figura 3.2 se prezintă detaliat acest concept.

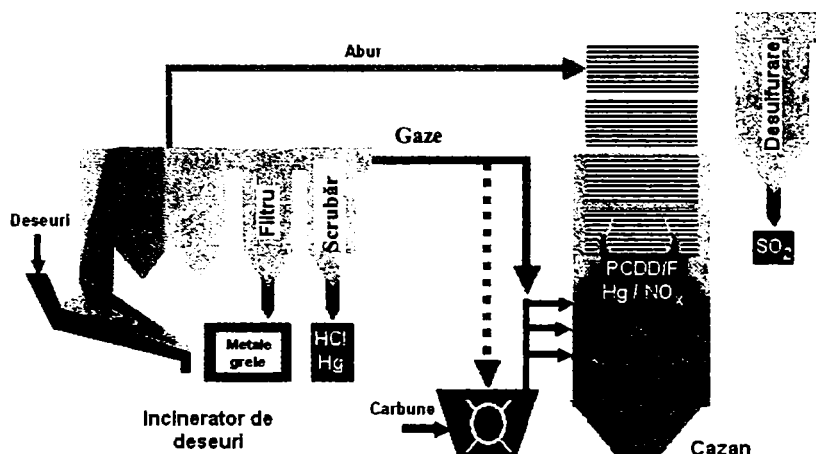


Figura 3.2. Conceptul UPSWING [112]

După cum se poate observa din figura de mai sus, cuplarea pe partea de gaze de ardere între incinerator și cazan se poate face în două variante: fie prin introducerea gazelor în sistemul de măcinare a cărbunelui, fie direct în focarul cazanului.

Studiile efectuate în cadrul proiectului de cercetare UPSWING au demonstrat o ușoară scădere a randamentului cazanului în cazul introducerii gazelor de ardere de la incinerator, cu temperatură scăzută și umiditate ridicată, în cazan, dar calculele economice au dovedit că pentru condițiile date, per ansamblu, este o soluție avantajoasă.

Scrubărul umed cu mediu acid reține mai mult de 95 % HCl și aprox. 90 % Hg [24]. Alte metale grele sunt reținute într-un sistem de filtrare (filtru electrostatic sau filtru cu saci), în timp ce poluanții clasici precum NO_x , SO_2 dar și PCDD/PCDF (dioxine și furani) sunt introduși în focarul cazanului. Una dintre cele mai importante sarcini ale cercetării consorțiului a fost aceea de a evalua capacitatea cazanului și a identifica metodele adiționale de tratament secundar de a epura gazele de ardere. Determinarea potențialului de energie termică provenită din incinerarea deșeurilor introdusă în schema centralei termice existente a fost, de asemenea, țintă de cercetare.

3.2. Concepția, proiectarea și execuția standului de laborator

Pentru atingerea scopului de cercetare s-a conceput și realizat o instalație experimentală de laborator, ca va fi descrisă, în detaliu, în cele ce urmează.

3.2.1. Obiectivele propuse

În vederea reducerii concentrației elementelor poluante provenite din incinerarea deșeurilor municipale s-a conceput și realizat o instalație de laborator care permite generarea unor gaze de ardere similare cu cele provenite de la un incinerator real de deșeuri.

În această instalație se produc gaze de ardere prin combustia de gaze naturale provenite din rețeaua urbană. În acestea se injectează dozat și controlat poluanți precum Hg (sub formă de soluție de HgCl_2), HCl (soluție), SO_2 (absorbit în apă – soluție apoasă) și particule sub formă de cenușă. Astfel, gazele au caracteristici asemănătoare celor provenite din incinerarea deșeurilor municipale.

Pe lângă partea de generare a gazelor de ardere, instalația mai cuprinde și o parte de epurare chimică, fizică și mecanică a acestor gaze, cu accent pe controlul emisiilor de mercur.

În Tabelul 3.2 este prezentată compoziția gazelor de ardere generate în instalație.

Tabelul 3.2. Compoziția gazelor de ardere generate în instalația experimentală

Componenta	U.M.	Valoare
HCl	g/m^3_{N}	1
SO_2	mg/m^3_{N}	100 - 800
NO_x	mg/m^3_{N}	200 - 500
Hg	$\mu\text{g/m}^3_{\text{N}}$	100 - 300
CO	mg/m^3_{N}	< 20
O_2	%	10 - 11
particule	g/m^3_{N}	1 - 2 ($X_{50} = 50 \mu\text{m}$)
H_2O	g/m^3_{N}	100 - 150
C_nH_m	mg/m^3_{N}	2

3.2.2. Schema constructivă adoptată

La proiectarea și realizarea instalației de laborator s-a aplicat principiul flexibilității pentru a asigura posibilitatea utilizării mai multor sisteme de desprăfuire și reținere a poluanților chimici. S-a ținut seama de concentrațiile de noxe generate natural la intrare, debitul de gaze de ardere, temperatura și umiditate lor, astfel că s-a optimizat amplasarea prizelor de măsură pentru prelevarea de probe în timpul experimentelor.

Ansamblul de producere a gazelor de ardere este compus din:

- focar – care este o incintă cilindrică, verticală, în care se arde cantitatea necesară de gaze naturale pentru asigurarea debitului maxim de $5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ cu excesul de aer propus,
- arzător – un echipament specific, achiziționat de la o firmă specializată, prevăzut cu tijă de ionizare pentru protecție,
- ventilator – acesta reprezintă sursa de aer, prevăzut și cu element de măsurare a debitului,
- pompă dozatoare – echipamentul de dozare a poluanților chimici în focar,
- sistem de dozare a pulberilor în focar,
- schimbător de căldură – echipament necesar asigurării răcirii gazelor de ardere la temperatura necesară.

În figura 3.3 este prezentată schema instalației și a câtorva echipamente anexe.

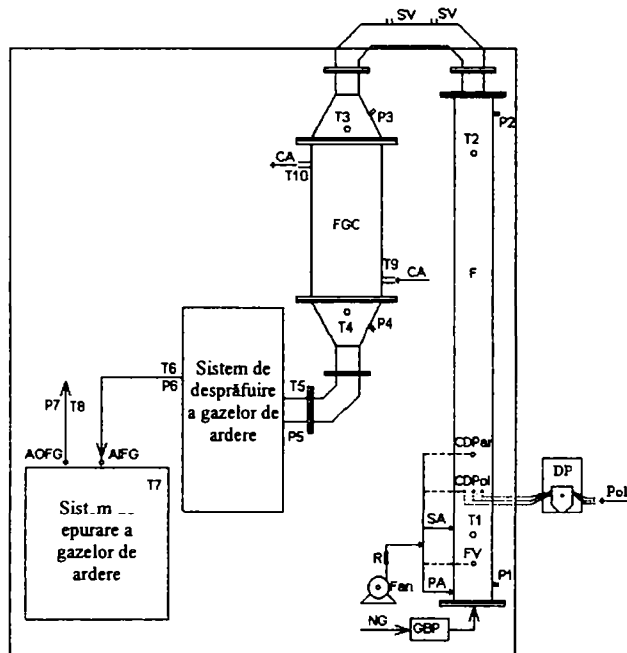


Figura 3.3. Schema instalației de laborator

DP - Pompă dozatoare, F - Focar, FGC - Răcitor de gaze, R - Rotamtru, GBP - Protecția arzătorului, SV - Supape de siguranță, FV - Vizor, NG - Gaz natural, PA - Aer primar, SA - Aer secundar, CA - Aer pentru răcire, Pol - Poluanți, CDPol - Dozarea controlată a poluanților, CDPar - Dozarea controlată a prafului, AIFG - Analiza gazelor de ardere la intrare în scrubăr, AOFG - Analiza gazelor de ardere la ieșirea din scrubăr, P, T - prize de măsură pentru presiune și temperatură.

Se cunoaște că deșeurile urbane pot avea umiditate mare fiind de proveniențe diferite și nu pot fi totdeauna omogenizate. De aceea, la prepararea soluțiilor de poluanți s-a ținut cont de cantitatea de apă introdusă pentru a nu depăși umiditatea propusă în gazele de ardere (maxim $150 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$) [101].

Dozarea poluanților s-a efectuat cu o pompă adecvată (dozare asistată de calculator) funcție de debitul de gaze de ardere. Instalația de producere a gazelor de ardere simulate este prevăzută cu racorduri și pentru dozarea metalelor și a pulberilor.

După răcirea gazelor de ardere la temperatura dorită, funcție de testele efectuate, acestea se analizează utilizând aparate adecvate pentru: gaze de ardere, Hg în gaze de ardere, HCl în gaze, umiditate.

În condițiile unui debit de gaze de ardere de maxim $5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$, dozarea poluanților s-a asigurat cu o pompă dozatoare cu 8 capete ce permite controlul simultan a 8 componente. Pentru pulberi s-a conceput un sistem separat, capabil să asigure o distribuție uniformă în timp, având în vedere cantitățile de pulberi ce vor fi dozate: maxim 10 g/h ($2 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$) sau $0,166 \text{ g/min}$ respectiv $0,00277 \text{ g/s}$.

În figura 3.4 este prezentată instalația de laborator și echipamentele anexe.

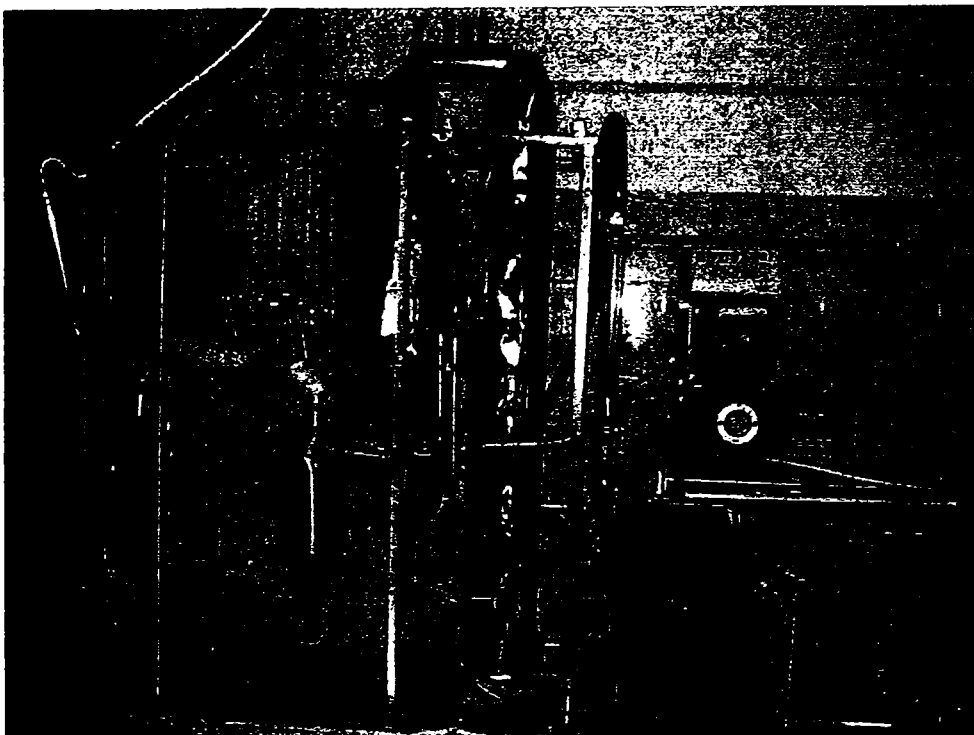


Figura 3.4. Instalația de laborator, pompa dozatoare și dispozitivul de măsurare a emisiilor de mercur

Pe focarul izolat termic la exterior și pe schimbătorul de căldură, de asemenea izolat, sunt amplasate termocupluri și prize de măsură adecvate. La partea superioară a focarului s-a prevăzut o clapetă de explozie (element de siguranță).

Pe această instalație s-au realizat toate experimentele concepute în vederea reținerii mercurului din gazele de ardere. După pornirea ventilatorului se prevede pornirea arzătorului. Camera de ardere (cilindrică, verticală) se încălzește până la atingerea temperaturii de 850 - 900 °C, asigurându-se un nivel de peste 300 °C la intrarea în răcitorul de gaze. La temperatura de peste 400 °C în zona de racord între focar și răcitor s-a injectat HgCl_2 (clorură de mercur, soluție apoasă) utilizând pompa dozatoare. Concentrația de HgCl_2 dozată, a reieșit în urma calculelor și a fost aleasă la valoarea de circa $300 \mu\text{g Hg/m}^3_{\text{N}}$ gaze de ardere. La testele preliminare s-a constatat o diferență mică între valoarea dozată și cea măsurată. Acest fapt s-a explicat ca fiind cauzat de depunerea și adsorbția unei părți a compușilor de mercur pe suprafața metalică interioară a instalației, precum și în cenușa introdusă, din zona de dozare și până în zona unde s-au făcut măsurătorile.

Secvențial a fost dozată și cenușa prin transport pneumatic (circa 10 g/h). S-a constatat că distribuția în timp nu a fost constantă datorită cantității foarte mici de cenușă dozată, de circa 3 mg/s. Acest impediment a fost ulterior rezolvat prin perfecționarea sistemului pneumatic de dozare.

După răcirea gazelor în răcitorul cilindric, vertical, conceput cu răcire cu aer în contracurent, până la temperaturi în jur de 200 °C, acestea ajung în sistemul de reținere a pulberilor. S-au folosit alternativ diverse sisteme: ciclon, filtru cu saci, sau scrubăr Venturi. Temperatura gazelor scade la ieșirea din aceste sisteme până la

120 - 150 °C. Epurarea chimică a fost proiectată și realizată pentru a permite reținerea, în soluțiile de spălare, a tuturor poluanților lichizi sau gazoși specifici dozați.

3.2.3. Focarul

Având în vedere faptul că în focar se dozează alături de poluanții chimici și pulberi (1-2 g/m³_N) cu X₅₀ = 50 μm, restul putând ajunge până la 100 μm, s-a ales ca la debitul propus de 5 m³_N/h valoarea optimă a vitezei gazelor de minim 0,4 m/s pentru a nu avea loc depuneri atât în zona focarului cât și în răcitorul de gaze [101].

În continuare este prezentat breviarul de calcul pentru dimensionarea focarului.

Prin tema de proiectare s-a impus ca focarul să funcționeze pe gaz metan provenit din rețeaua municipiului Timișoara, având compoziția prezentată în Tabelul 3.3. Puterea calorică inferioară a acestor gaze naturale este H_i = 35772 kJ/m³_N [110].

Tabelul 3.3. Compoziția gazului natural folosit în instalația experimentală

Denumire	Participare volumică	U.M.	Valoare
Metan	(CH ₄) _c	%	99,055
Etan	(C ₂ H ₆) _c	%	0,144
Propan	(C ₃ H ₈) _c	%	0,025
Izo-butan	i(C ₄ H ₁₀) _c	%	0,008
n-butan	n(C ₄ H ₁₀) _c	%	0,004
Izo-pentan	i(C ₅ H ₁₂) _c	%	0,004
n-pentan	n(C ₅ H ₁₂) _c	%	0,001
Azot	(N ₂) _c	%	0,663
Oxigen	(O ₂) _c	%	0,042
Dioxid de carbon	(CO ₂) _c	%	0,054

Au fost respectate următoarele condiții:

- debitul de gaze de ardere: max. 5 m³_N/h
- compoziția gazelor de ardere:
 - H₂O: 100 - 150 g/m³_N
 - CO₂: 150 g/m³_N
 - O₂: 10 - 11 % vol.
 - CO: < 20 mg/m³_N

Efectuând transformările corespunzătoare, a rezultat participarea în procente volumice:

- pentru H₂O:

$$\gamma_{H_2O} = \frac{22,41}{18} \cdot \frac{(100 \dots 150)}{1000} = 0,124 \dots 0,186 = 12,4 \dots 18,6 \% \text{ vol} \quad (3.1)$$

- pentru CO₂:

$$\gamma_{CO_2} = \frac{22,41}{44} \cdot \frac{150}{1000} = 0,076 = 7,6 \% \text{ vol} \quad (3.2)$$

3.2.3.1 Calculul arderii

Din calculul arderii, la o umiditate a aerului standard în România de 10 g/kg, pentru gaz metan rezultă următoarele mărimi [107]:

- volumul stoichiometric de oxigen: $V_{O_2}^0 = 2,00000 \text{ [m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$ (3.3)

- volumul de aer uscat minim necesar: $V_a^0 = 9,52381 \text{ [m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$ (3.4)

- volumul de aer umed minim necesar: $V_{\text{aum}}^0 = 9,67714 \text{ [m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$ (3.5)

- volumul de CO₂: $V_{CO_2}^0 = 1,00000 \text{ [m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$ (3.6)

- volumul de SO₂: $V_{SO_2}^0 = 0,00000 \text{ [m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$ (3.7)

- volumul de N₂: $V_{N_2}^0 = 7,52381 \text{ [m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$ (3.8)

- volumul vaporilor de apă: $V_{H_2O}^0 = 2,15333 \text{ [m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$ (3.9)

- volumul total de gaze de ardere: $V_g^0 = 10,67714 \text{ [m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$ (3.10)

Compoziția gazelor de ardere pentru diferiți coeficienți de exces de aer este prezentată în Tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Volumul și compoziția gazelor umede rezultate la arderea metanului la diferiți coeficienți de exces de aer

λ	[-]	1	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8
V_g	$[\text{m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$	10,677 143	13,580 285	15,515 714	16,483 428	17,451 142	18,418 857
CO ₂	[%]	9,37	7,36	6,44	6,06	5,73	5,43
H ₂ O	[%]	20,17	16,19	14,37	13,62	12,95	12,36
O ₂	[%]	0,00	4,41	6,44	7,28	8,02	8,69

În Tabelul 3.5 se prezintă compoziția gazelor de ardere anhidre, la aceleași valori ale coeficientului de exces de aer.

Tabelul 3.5. Volumul și compoziția gazelor anhidre rezultate la arderea metanului la diferiți coeficienți de exces de aer

λ	[-]	1	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8
V_g	$[\text{m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}]$	8,523 809	11,380 95	13,285 71	14,238 09	15,190 47	16,142 85
CO ₂	[%]	11,73	8,78	7,52	7,02	6,58	6,19
O ₂	[%]	0	5,27	7,52	8,42	9,22	9,91

S-a constatat că nu se poate obține prin arderea metanului compoziția de gaze impusă prin tema de proiectare, existând o neconcordanță între concentrația de oxigen, vapori de apă și cea de CO₂. În consecință s-a ales un exces de aer la ieșirea din focar convenabil pentru compoziția gazelor, această valoare fiind de $\lambda = 1,7$.

Cantitatea de apă introdusă suplimentar o dată cu substanțele poluante este de circa 20 - 30 mg/m³_N gaze de ardere, deci poate fi neglijată ținând seama de umiditatea mult mai mare prezentă în gazele de ardere obținute în instalație de 100-150 g/m³_N.

Entalpia specifică a gazelor la arderea gazelor naturale, la diferite valori ale coeficientului de exces de aer, este prezentată în Tabelul 3.6.

Tabelul 3.6. Entalpia specifică a gazelor de ardere

Temperatura [°C]	Entalpia specifică [kJ/m ³ _N gaze]					
	λ = 1	λ = 1,3	λ = 1,5	λ = 1,6	λ = 1,7	λ = 1,8
100	137,64	136,09	135,38	135,09	134,83	134,60
200	277,89	274,47	272,90	272,26	271,68	271,17
300	421,67	416,20	413,69	412,65	411,74	410,91
400	568,28	560,67	557,19	555,75	554,47	553,33
500	721,12	710,82	706,09	704,15	702,41	700,87
600	876,90	863,87	857,89	855,42	853,23	851,27
700	1035,52	1019,75	1012,52	1009,54	1006,89	1004,52
800	1195,48	1177,15	1168,73	1165,27	1162,19	1159,43
900	1363,96	1341,78	1331,61	1327,42	1323,69	1320,36
1000	1533,61	1507,93	1496,15	1491,30	1486,99	1483,13
1100	1706,10	1676,87	1663,46	1657,93	1653,02	1648,62
1200	1880,66	1847,74	1832,64	1826,41	1820,88	1815,93
1300	2056,53	2019,31	2002,24	1995,20	1988,95	1983,35
1400	2236,90	2195,54	2176,57	2168,76	2161,81	2155,59
1500	2415,65	2369,93	2348,96	2340,32	2332,64	2325,77
1600	2596,61	2546,74	2523,85	2514,43	2506,05	2498,55
1700	2779,92	2725,44	2700,44	2690,15	2680,99	2672,80
1800	2965,35	2906,44	2879,41	2868,28	2858,38	2849,52
1900	3146,34	3082,84	3053,70	3041,70	3031,03	3021,48
2000	3334,87	3266,63	3235,32	3222,42	3210,96	3200,70

3.2.3.2. Dimensionarea focarului

Debitul gazelor de ardere este:

$$\dot{V}_r = \frac{5}{3600} = 0,001389 \text{ m}^3/\text{s} \quad (3.11)$$

Volumul specific de gaze de ardere pentru $\lambda = 1,7$ se corelează cu valorile din Tabelul 3.4 și este $V_g = 17,45114 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{N}}$ combustibil;

Debitul de combustibil (gaz metan) necesar pentru a asigura debitul de proiectare este:

$$B = \frac{\dot{V}_r}{V_g} = 7,96 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \quad (3.12)$$

Debitul de aer de ardere este:

$$\dot{V}_{\text{aer}} = \lambda_r \cdot B \cdot V_{\text{aer}}^0 = 130,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \quad (3.13)$$

Temperatura mediului ambiant se consideră $t_{\text{ma}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. La această temperatură entalpia specifică aerului este $i_a = 25,993 \text{ kJ}/\text{m}^3_{\text{N}}$. Capacitatea termică a combustibilului gazos este $c_{\text{cb}} = 1,549 \text{ kJ}/(\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{K})$.

Entalpia specifică gazelor la temperatura teoretică de ardere în focar se calculează cu relația:

$$i_r = \frac{B}{\dot{V}_r} \cdot (H_r + \lambda_r \cdot V_{\text{aer}}^0 \cdot i_a + t_{\text{aer}} \cdot c_{\text{aer}}) = 2077,549 \text{ kJ}/\text{m}^3_{\text{N}} \quad (3.14)$$

Temperatura teoretică de ardere în focar se determină cu ajutorul datelor din Tabelul 3.6. Corespunzător valorilor λ și i_{gr} , rezultă prin interpolare $t_t = 1351 \text{ }^\circ\text{C}$.

Viteza gazelor în focar s-a ales preliminar, $w_{f0} = 2$ m/s.

Astfel, diametrul focarului devine:

$$d_f = \sqrt{\frac{4 \cdot \dot{V}_g \cdot 273 + t_f}{\pi \cdot w_{f0} \cdot 273}} \cdot 10^3 = 72,5 \text{ mm} \quad (3.15)$$

S-au ales constructiv diametrul $d_f = 79$ mm, cu grosime de 5 mm, adică țevă $\Phi 89 \times 5$ din oțel inoxidabil rezistent la temperaturi înalte și lungimea focarului $l_f = 1$ m. Temperatura peretelui interior s-a ales estimativ la valoarea de $t_{pi} = 950$ °C. Conductivitatea termică a izolației, pentru hârtie ceramică, este $\lambda_{iz} = 0,16$ W/(m·K). La o grosimea a unui strat de izolație de $\delta_{iz} = 3$ mm sunt necesare un număr de 6 straturi de izolație. Rezistența termică de contact între două straturi de izolație este $R_c = 0,02$ m²·K/W.

S-a ales preliminar temperatura peretelui exterior $t_{pe} = 225$ °C. Coeficientul de transfer termic de la peretele exterior la mediul ambiant se calculează cu relația următoare:

$$\alpha_e = 6,98 + 0,043 \cdot t_{pe} = 16,655 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)} \quad (3.16)$$

Ținând cont de considerentele de mai sus, coeficientul global de transfer de căldură devine:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_e} + z \cdot \frac{\delta_{iz}}{\lambda_{iz}} + (z-1) \cdot R_c} = 3,669 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)} \quad (3.17)$$

După obținerea valorii coeficientului k s-a recalculat temperatura peretelui exterior:

$$t_{pe} = t_{me} + \frac{k}{\alpha_e} \cdot (t_{pe} - t_{me}) = 224,88 \text{ }^\circ\text{C} \quad (3.18)$$

S-a constatat că diferența față de valoarea aleasă preliminar de 225 °C este sub 1 °C, și astfel nu mai este necesară reluarea calculului, prin iterații succesive.

Diametrul exterior al focarului este:

$$d = d_f + 2 \cdot g + 2 \cdot z \cdot \delta_{iz} = 125 \text{ mm} \quad (3.19)$$

Fluxul de căldură pierdut prin pereți spre mediul ambiant se evaluează prin:

$$\dot{Q}_e = k \cdot (t_{pe} - t_{me}) \cdot \pi \cdot d \cdot l_f = 1,072 \text{ kW} \quad (3.20)$$

Entalpia specifică a gazelor de ardere la ieșirea din focar este:

$$i_g = i_p - \frac{\dot{Q}_e}{\dot{V}_g} = 1305,701 \text{ kJ/m}^3_N \quad (3.21)$$

Temperatura gazelor la ieșirea din focar, corespunzător valorilor pentru λ și i_{gf} din Tabelul 3.6, rezultă prin interpolare $t_g = 888,86$ °C.

Viteza gazelor la ieșirea din focar este:

$$w_g = \dot{V}_g \cdot \frac{273 + t_g}{273} \cdot \frac{4}{\pi \cdot d_f^2} = 1,206 \text{ m/s} \quad (3.22)$$

Valoarea este superioară celei minime, de 0,4 m/s, pentru care se asigură antrenarea substanțelor poluante pulverizate în focar, deci acceptabilă.

3.2.4. Răcitorul

Gazele de ardere produse în focar au o temperatură ridicată și trebuie răcite pentru a atinge regimul propus. În acest sens s-a adoptat o soluția tehnică cu un răcitor cu țevi de fum, prin care să treacă gazele de ardere. Țevile sunt răcite în

exterior cu apă, care circulă printr-o manta etanșă. Răcitorul s-a dimensionat în baza parametrilor gazelor obținute la ieșirea din focar.

3.2.4.1. Dimensionarea răcitorului

Temperatura gazelor la ieșirea din răcitor este impusă prin tema de proiectare și are valoarea $t_{g2} = 200$ °C. Entalpia specifică a gazelor la ieșirea din răcitor se identifică din Tabelul 3.6, corespunzător λ și t_{g2} :

$$i_{g2} = 271,68 \text{ kJ/m}^3_{\text{N}} \quad (3.23)$$

Puterea termică necesară a răcitorului este:

$$\dot{Q}_r = (i_g - i_{g1}) \cdot \dot{V}_g = 1,436 \text{ kW} \quad (3.24)$$

Temperatura apei la intrare se alege $t_{a1} = 10$ °C, iar temperatura apei la ieșire se alege $t_{a2} = 70$ °C. Căldura specifică a apei este $c_a = 4,18$ kJ/(kg·K).

Debitul necesar al apei de răcire este:

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{Q}_r}{c_a(t_{a2} - t_{a1})} = 0,005726 \text{ kg/s} = 20,61 \text{ kg/h} \quad (3.25)$$

Tipul țevilor prin care curg gazele s-a ales $\Phi 12 \times 1,5$, având:

- diametrul exterior $d_e = 12$ mm
- diametrul interior $d_i = d_e - 2 \cdot 1,5 = 9$ mm

(3.26)

Numărul de țevi s-a ales preliminar $z_R = 25$. Secțiunea de curgere a gazelor prin țevi devine:

$$S_r = z_r \cdot \frac{\pi \cdot d_i^2}{4} = 0,00159 \text{ m}^2 \quad (3.27)$$

Temperatura medie a gazelor în răcitor este:

$$t_r = \frac{t_{g1} + t_{g2}}{2} = 544,43 \text{ °C} \quad (3.28)$$

Viteza medie a gazelor s-a calculat din ecuația de continuitate, cu corecția de temperatură:

$$w_r = \frac{\dot{V}_g}{S_r} \cdot \frac{273 + t_r}{273} = 2,615 \text{ m/s} \quad (3.29)$$

Astfel, viteza minimă a gazelor la ieșirea din răcitor devine:

$$w_m = \frac{\dot{V}_g}{S_r} \cdot \frac{273 + t_{g1}}{273} = 1,513 \text{ m/s}, \quad (3.30)$$

Valoarea este superioară celei minime recomandate pentru antrenarea substanțelor poluante injectate de 0,4 m/s [101].

Proprietățile termofizice ale gazelor de ardere la temperatura t_{gm} sunt:

- conductivitate termică $\lambda_g = 0,0711$ W/(m·K)
- vâscozitate cinematică $\nu_g = 10,5 \cdot 10^{-5}$ m²/s
- criteriul Prandtl $Pr_g = 0,6316$

Coeficientul de transfer termic de la gaze la peretele țevii este [107]:

$$\alpha_r = 0,023 \cdot \frac{\lambda_g}{d_i} \cdot \left(\frac{w_r \cdot d_i}{\nu_g} \right)^{0,4} \cdot Pr_g^{0,4} = 11,51 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)} \quad (3.31)$$

Coeficientul de transfer de căldură de la țevă la apă s-a ales estimativ, $\alpha_a = 1000$ W/(m²·K), putându-se chiar neglija comparativ cu α_g . Conductivitate termică a țevii este $\lambda_t = 44$ W/(m·K).

În aceste condiții, coeficientul global de transfer termic este [85]:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_s} + \frac{d_i}{2 \cdot \lambda} \cdot \ln \frac{d_o}{d_i} + \frac{1}{\alpha_s}} = 11,505 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}) \quad (3.32)$$

Diferența de temperatură medie logaritmică pentru un regim stabilizat este:

$$\Delta t_m = \frac{(t_f - t_{s2}) - (t_{s1} - t_{s1})}{\ln \frac{t_f - t_{s1}}{t_{s2} - t_{s1}}} = 430,464 \text{ K} \quad (3.33)$$

Astfel, lungimea necesară a răcitorului devine:

$$L = \frac{\dot{Q}_s}{z_s \cdot \pi \cdot d_i \cdot k \cdot \Delta t_m} = 0,308 \text{ m} \quad (3.34)$$

Răcitorul este racordat la focar și la sistemul de desprăfuire printr-o tubulatură cu diametrul de 40 mm, înainte de epurarea chimică a gazelor. Răcitorul este amplasat vertical, racordarea la focar făcându-se la partea superioară. La partea inferioară se racordează sistemul de desprăfuire. Apa de răcire, asigurată de la un robinet din cadrul laboratorului (maxim 20 l/h), circulă în răcitor în contracurent cu gazele de ardere.

3.2.5. Dozarea poluanților chimici

La prepararea soluțiilor de poluanți s-au optimizat:

- cantitatea de poluant dozată în gazele de ardere,
- cantitatea de apă utilizată la prepararea soluțiilor; aceasta, introdusă în focar, contribuie la creșterea umidității totale a gazelor de ardere (din combustie, aer de ardere, soluții) care nu trebuie să depășească $150 \text{ g}/\text{m}^3_{\text{N}}$.

În continuare vor fi calculate concentrațiile poluanților dozați și diluția lor, având în vedere debitul maxim de $5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ gaze de ardere.

3.2.5.1. Mercurul

Masa atomică a Hg este $200,61 \text{ kg}/\text{kmol}$. La o concentrație de $100 - 300 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ gaze este necesar un debit de injecție de $500 - 1500 \text{ } \mu\text{g}/\text{h}$. Mercurul a fost dozat sub formă de HgCl_2 , clorură mercurică ce este un produs stabil, toxic, solubil în apă, cu punct de fierbere la $304 \text{ } ^\circ\text{C}$ și masa molară $271,51 \text{ kg}/\text{kmol}$.

Cantitatea procentuală de Hg din HgCl_2 este dată de relația 3.35.

$$\text{Hg}(\%) = \frac{200,61}{271,51} \cdot 100 = 73,8 \text{ \%} \quad (3.35)$$

Pentru concentrația de $100 - 300 \text{ } \mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ s-a dozat $135,5 - 406,5 \text{ } \mu\text{g HgCl}_2/\text{m}^3_{\text{N}}$ gaze de ardere. La un debit de $5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ dozarea se realizează la valori de $677,5 - 2032,5 \text{ } \mu\text{g HgCl}_2/\text{h}$, adică $0,677 - 2,032 \text{ mg}/\text{h}$. HgCl_2 este dizolvat în apă distilată.

Pentru efectuarea dozării de $100 - 300 \text{ } \mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ gaze, adică $0,5 - 1,5 \text{ mg}/\text{h}$, în condițiile respectării performanțelor pompei dozatoare de minim $7,2 \text{ ml}/\text{h}$, s-a diluat cantitatea de $2,032 \text{ mg HgCl}_2$ în 15 ml apă (s-a ales această diluție pentru a se putea asigura dozarea și la concentrația de $100 \text{ } \mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{N}}$).

S-a preparat cantitatea de 300 ml soluție prin dizolvarea în apă a $40,61 \text{ mg HgCl}_2$. Cântărirea s-a realizat folosind o balanță analitică cu precizie de $0,1 \text{ mg}$.

Deoarece alimentarea cu soluție s-a făcut cu o pompă și nu prin picurare, iar injectarea în focar s-a realizat printr-un racord de oțel inoxidabil cu diametrul

interior $d_i = 1,5 - 2$ mm, direct în focar, unde temperatura este de minim 400 °C, vaporizarea se produce instantaneu.

Aceleași condiții au trebuit respectate și pentru ceilalți poluanți chimici dozați.

3.2.5.2. Acidul clorhidric

Masa molară a HCl este $36,47$ kg/kmol. Concentrația în gazele de ardere, impusă prin tema de proiectare, este de 1 g/m³_N, adică 5 g/h.

HCl se găsește sub formă de soluție $31 - 33$ % în apă, cu o densitate de $1,452$ g/ml. Așadar, 1 g HCl de 33 % conține $0,33$ g HCl, iar necesarul pentru dozare, pentru debitul de gaze de 5 m³_N este de $5/0,33 = 15$ g HCl de 33 %, ceea ce înseamnă $15/1,452 = 10,33$ ml/h HCl de 33 %.

Utilizând la capul pompei dozatoare un tub cu diametru de $d_i = 0,89$ mm confecționat din viton, care este un material rezistent la acțiunea agenților chimici, se poate utiliza direct soluție de HCl 33 % nediluat. Debitul minim în acest caz este de $7,2$ ml/h.

3.2.5.3. Dioxidul de sulf

Dioxidul de sulf (SO₂) are masa molară de 64 kg/kmol și concentrația în gazele de ardere trebuie să fie cuprinsă între $100 - 800$ mg/m³_N, adică $0,5 - 4$ g/h.

SO₂ se găsește sub forma de gaz, ca și lichid având densitatea de $2,85$ g/ml, fiind corosiv și ușor solubil în apă (până la $8 - 9$ %). În cazul în care ar fi dozat ca și gaz, debitul necesar ar fi de $0,175 - 1,4$ l/h.

În condițiile în care este dificil și costisitor de achiziționat SO₂, în formă gazoasă în butelii speciale, s-a ales varianta producerii de SO₂ prin arderea de sulf nativ sau descompunerea termică a unor compuși cu sulf (tiosulfați, piosulfați, etc) și adsorbția SO₂ format în apă (prin barbotare în apă într-un vas cu frită). Soluțiile obținute au o concentrație masică de 6 %, adică 6 g SO₂ în 100 ml soluție apoasă, fără a avea loc emisii de SO₂ la $20 - 25$ °C.

În concluzie, s-a ales să se dozeze până la 4 g/h SO₂, adică $66,6$ ml soluție apoasă, utilizându-se la capul de dozare al pompei tub cu diametrul $d_i = 1,14$ mm, ce asigură un debit de $12 - 1404$ ml/h.

3.2.5.4. Oxizii de azot

NO_x reprezintă practic denumirea generică a mai multor specii de oxizi de azot: N₂O, NO, NO₂, în proporții diferite, funcție de condițiile de ardere: regimul de temperaturi, valoarea excesului de aer, timpul de staționare, presiunea, precum și funcție de alți componenți gazoși sau solizi existenți în zona combustiei [64].

NO_x se formează în special în condițiile obținerii unei temperaturi locale de peste 1000 °C, dar în condițiile în care se solicită o concentrație de NO_x între limitele $200 - 500$ mg/m³_N, adică $1 - 2,5$ g/h (circa $0,4 - 2,4$ l/h NO₂), pe instalația de laborator, deși excesul de aer este mare, (10 % oxigen) se estimează ca nu se vor obține temperaturi, nici măcar local, mai mari de 900 grade C, deci șansele de a se obține concentrațiile solicitate sunt reduse [101].

S-a ales soluția preparării NO₂ din reacția NaNO₂ (azotit de sodiu) cu un acid (HCl) într-un aparat KIPP (aparat care se folosește în general în laboratoare de sinteze pentru producerea de hidrogen din Zn și HCl). NO₂ format poate fi dozat ca atare, acesta fiind foarte corosiv și iritant.

S-a optat pentru utilizarea HNO_3 (acid azotic), ce se descompune formând oxizi de azot la temperatura din focar. Masa molară a HNO_3 este 63 kg/kmol, densitatea de 1,5 g/ml. NO_2 are masă molară 46 kg/kmol, deci pentru formarea unui gram de NO_2 a fost necesară cantitatea de $\frac{63}{46} = 1,37$ g HNO_3 . Pentru obținerea a 2,5 g NO_2 s-au folosit $2,5 \cdot 1,37 = 3,4$ g HNO_3 .

Cunoscând densitatea acidului azotic rezultă un necesar de $3,4/1,5 = 2,28$ ml HNO_3 .

Pentru dozare s-a realizat diluția în apă distilată, obținându-se 20 ml soluție HNO_3 (circa 17 %).

Pentru poluanții chimici prezentați s-a preparat câte un litru de soluție în apă distilată. Concentrațiile au fost verificate prin analize chimice, adică în principal titrări cu reactivi specifici.

În concluzie, la dozarea poluanților chimici, în soluții apoase, s-au introdus în gazele de ardere debitele de apă conform Tabelului 3.7.

Tabelul 3.7. Debitul de apă introduse o dată cu dozarea poluanților

Poluantul	Debitul de apă [ml/h]
Hg	5 - 15
HCl	7
SO_2	8 - 62
NO_x	7 - 18
Total	27 - 102

Raportând la debitul de gaze de ardere de $5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$, cantitatea suplimentară de apă generată din injecția acestei soluții variază între 5,6 și $20,4 \text{ g}/\text{m}^3$. Umiditatea din gazele de ardere a metanului, principala componentă a gazelor naturale, cumulată cu umiditatea aerului (circa $10 \text{ g}/\text{m}^3_{\text{N}}$) și ținând seama și de excesul de aer, rezultă umiditatea totală de circa $115 \text{ g}/\text{m}^3$. Umiditatea finală, în cazul dozării cantităților maxime de poluanți, este:

$$W = 115 + 20,4 = 135,4 \text{ g}/\text{m}^3_{\text{N}} \quad (3.36)$$

Soluțiile de poluanți chimici au fost dozate independent, fiecare prin câte o țeava de racord, direct în focar. S-a constatat că țeava trebuie să fie răcită la maxim 50°C , la capătul de racord cu tuburile și furtunurile ce vin de la capetele de dozare ale pompei. În caz contrar se degradează prin topire. Răcirea s-a realizat cu aer provenit de la ventilatorul ce generează aerul necesar arderii.

S-ar fi putut opta pentru vaporizarea soluțiilor de poluanți și antrenarea vaporilor acestora cu aer, în condițiile unei încălziri realizate cu gaze fierbinți din focarul inferior printr-un racord metalic, izolat, introducerea gazelor poluante făcându-se în partea superioară a focarului. Excesul mare de aer ce a trebuit introdus și care oricum nu putea fi introdus tot în zona arzătorului deoarece ar fi afectat arderea și ar fi lungit flacăra foarte mult, cu tendința de rupere, a fost un impediment greu de eliminat în aceste condiții.

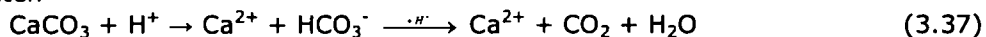
3.2.6. Chimismul procesului de epurare a gazelor de ardere

Procesul de epurare a gazelor de ardere și în primul rând eficiența acestuia sunt influențate direct de următorii parametri: sorbenții utilizați, starea de agregare a sorbenților, care pot fi solubili sau insolubili în apă precum și de granulație (pentru cei insolubili); de asemenea influențează reactivitatea sorbenților față de poluanți, pH-ul soluției (suspensiei) de reactivi de neutralizare, temperatura mediului de

reacție, prezența în sorbent a unor reactivi precum MnSO_4 , NH_4NO_3 care îmbunătățesc reținerea SO_2 și NO_x , dar și concentrația de oxigen în gazele de ardere, care este esențială pentru reținerea SO_2 în condițiile utilizării suspensiei de calcar, dolomită sau NaOH , respectiv Na_2CO_3 .

La trecerea gazelor de ardere prin soluția de epurare sau spălarea lor prin pulverizare în scrubăr, pH-ul lichidului devine acid ($\text{pH} \approx 1$) datorită absorbției SO_2 , NO_x , HCl , CO_2 .

Datorită mediului acid s-a realizat solubilizarea calcarului, respectiv a dolomitei:



Sorbentul utilizat (calcar, dolomită, carbonați sau hidroxizi alcalini) poate avea granulații de 0 - 1 mm (cei insolubili) deoarece în proces se solubilizează (dizolvă), dar la granulații mari, de peste 1 mm costurile pentru menținere în suspensie cresc deoarece este necesară o agitare și o recirculare mai intensă a suspensiei pentru a nu se produce sedimentarea și a mări viteza de reacție. În cazul utilizării calcarului ca sorbent, gipsul (CaSO_4) format în proces cristalizează și trebuie evacuat periodic sau continuu, adăugându-se sorbent proaspăt.

Acidul clorhidric (HCl) reacționează cu sorbentul, formând CaCl_2 , respectiv NaCl , conform reacțiilor:



Deși aceasta este o reacție de neutralizare, pH-ul soluției (suspensiei) rămâne slab acid, datorită CO_2 format, care este solubilizat în masa de reacție în raport de până la 8 g CO_2 /l.

Oxizii de azot (NO_x) în contact cu mediul de reacție sunt inițial adsorbiți apoi au loc reacțiile:



$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și NaNO_3 sunt săruri solubile și nu influențează în mod deosebit pH-ul suspensiei, având în vedere concentrația foarte mică. Sunt posibile scăpări de oxizi de azot în gazele de ardere datorită neadsorbirii integrale în masa de reacție datorită bulelor de gaz prea mari, concentrației mici de reactivi, adâncimii mici de imersie la barbotare sau pulverizarea defectuoasă la scrubărul cu pulverizare.

Mercurul și alte metale grele, solubilizate sub formă de cloruri, nu sunt afectate de prezența ionilor de Ca^{2+} și a ionilor HSO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , cel mult se formează săruri, de asemenea solubile.

În cazul folosirii sulfurii de sodiu (Na_2S) sau polisulfuri (Na_2S_5) se formează hidrogen sulfurat (H_2S) care, la rândul său, formează compuși insolubili cu metalele grele (sulfuri):



Clorura mercurică (HgCl_2) este compus stabil, solubil în apă, dar în prezența H_2S se formează HgS , compus insolubil care se regăsește în reziduu solid (șlam).

În mediu redox HgCl_2 poate fi redusă la Hg metalic care, având densitate mare, de $13,6 \text{ g/cm}^3$, se depune la baza reactorului (scrubărilor) sau în punctele joase ale circuitului de soluție.

La utilizarea de sorbenți din care, în procesul de epurare a gazelor de ardere rezultă produși insolubili, precum ghipsul, în cazul utilizării calcarului, există dezavantajul că metalele grele insolubilizate ca sulfuri sunt înglobate în subprodusul insolubil și practic poluarea din aer se mută în sol, în haldele de depozitare a cenușii sau în subprodusul utilizabil, a ghipsului în construcții sau la fabricarea cimentului.

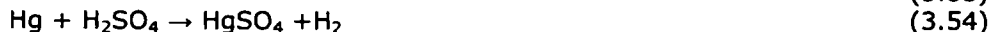
La utilizarea unor sorbenți ca NaOH , Na_2CO_3 , prin desulfurare rezultă Na_2SO_4 , care este solubil și are valoare economică. Metalele grele pot fi separate ușor ca sulfuri insolubile prin decantare și filtrare, după care pot fi procesate metalurgic. Acest procedeu este utilizat în mod curent pentru obținerea metalelor grele din minereuri – sulfuri metalice.

Pe plan mondial reținerea poluanților din gazele de ardere provenite de la incinerarea deșeurilor urbane (municipale) se face în trepte.

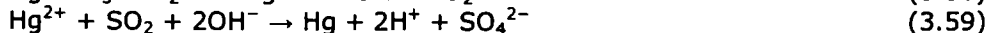
Dioxinele și furanii, dacă se formează, se distrug în general într-un proces de postardere la temperaturi de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Metalele grele prezente în cenuși sub formă de oxizi sau săruri, în general, nu sunt separate sau extrase deoarece costurile devin mult prea ridicate. Solubilizarea și recuperarea ulterioară a metalelor sub formă de produs insolubil este dificilă.

Deoarece în gazele de ardere s-au dozat și alte metale precum Al sub formă de pulbere, Sn, Zn, Cu, Fe, etc. sub formă de săruri – cloruri, s-a impus luarea în considerare și a unor reacții complementare, având în vedere și prezența SO_2 , după cum urmează:



Mercurul, în mediu apos și în prezența urmelor de ozon și SO_2 participă la următoarele reacții, ce au loc în general în picăturile de ploaie formând ploi acide:



Cu aparatura specifică, s-au determinat compușii formați în procesul de epurare a gazelor. Prin analiză chimică, s-au determinat cationii și anionii, dar nu și felul de legătură. Monoxidul de carbon (CO) are efect reducător, având tendința de a trece într-o formă stabilă, CO_2 , dacă are condiții specifice.

3.2.7. Reținerea poluanților chimici din gazele de ardere

Pentru reținerea poluanților din gazele de ardere s-a prevăzut ca ele să fie tratate într-un echipament adecvat, în care gazele sunt epurate prin reținerea chimică a poluanților în soluții și/sau suspensii de reactivi specifici, sau prin spălare în scrubare.

În cazul utilizării scrubărilor cu injecție de reactivi, există, per global, avantajul pierderii mici de presiune a gazelor de ardere la trecerea prin scrubăr. De asemenea, prin reglarea umidității sorbentului se poate obține eficient subprodusul

rezultat sub formă solidă și nu de șlam, cu avantajul unei mai ușoare depozitări și transportări, acest lucru fiind evident și specific acestor procedee semiuscate. Dezavantajele constau în consumul mare de energie la pompe pentru pulverizarea fină a sorbentului și un volum mare al scrubărilor, care trebuie să asigure un timp de staționare mare a gazelor (6 - 8 s) în zona de reacție din scrubăr, pentru a se obține o eficiență ridicată de depoluare.

La utilizarea metodei reținerii poluanților chimici prin barbotarea gazelor de ardere în soluții respectiv suspensii de sorbenți se pot obține eficiențe ridicate de peste 95 %, dar pierderea de presiune este relativ ridicată, depinzând direct de adâncimea de imersie a sistemului de barbotare. În cazul utilizării de suspensii de sorbenți este necesar și un sistem care să asigure menținerea sorbentului în suspensie, un agitator. S-a dovedit necesară utilizarea unui schimbător de căldură, de preferat regenerativ, care să asigure răcirea gazelor înainte de barbotare și preîncălzirea lor înainte de evacuare la coș [100]. Aceste considerente au fost respectate în cadrul cercetărilor experimentale

Pentru reținerea poluanților chimici din gazele de ardere prin ambele metode, scrubăr cu pulverizare și scrubăr cu barbotare, s-a folosit, într-o primă etapă, un vas (reactor) din sticlă ce permite vizualizarea procesului. În etapa finală s-a utilizat un reactor metalic, datorită faptului că cel de sticlă nu a putut asigura buna funcționare a procesului.

Gazele de ardere, răcite în schimbătorul de căldură au fost trecute prin sistemul de desprăfuire și apoi introduse în scrubărul de reacție, unde a avut loc reținerea poluanților chimici, precum HCl, SO₂, NO_x, Hg și alte metale grele.

Deși gazele de ardere în cazul scrubărilor cu barbotare încălzesc mediul de reacție s-a decis să se realizeze termostatarea acestuia. În acest sens scrubărul din sticlă a fost imersat într-un vas de sticlă cu apă încălzită cu un termoplonjor cuplat cu un termostat reglabil. Omogenizarea câmpului termic s-a efectuat cu un agitator mecanic. În cazul scrubărilor metalice, încălzirea s-a realizat prin plasarea sub acesta a unei rezistențe electrice, de asemenea termostată.

Inițial s-a urmărit utilizarea unui vas de barbotare cu frită, dar s-a renunțat la această soluție constructivă deoarece compușii insolubili ce s-au format în timpul procesului de neutralizare a poluanților au colmatat porii fritei. Suplimentar, pierderea de presiune a fost mai mare, constatându-se că bulele fine de gaz s-au unit înainte de a părăsi suprafața fritei.

Pentru dispersia gazelor poluate în mediul lichid de neutralizare s-a adoptat un sistem de țevi barbotoare prevăzute cu mici orificii prin care gazele ies sub formă de bule. Adâncimea de imersie s-a reglat din variația nivelului lichidului din scrubărul de reacție, asigurându-se o durată de trecere prin soluție corespunzătoare.

3.2.8. Componentele instalației experimentale

Pentru studiul epurării gazelor de ardere provenite din incinerarea deșeurilor municipale s-a realizat instalația experimentală de laborator prezentată în Figura 3.5. Această fotografie a fost realizată în faza construcției acestei instalații, înainte de montarea izolației, a arzătorului de gaz natural și a altor echipamente conexe. Astfel, se pot observa cu ușurință cadrul metalic, focarul, răcitorul de gaze, sistemul de desprăfuire și cel de reținere a poluanților gazoși. Toate aceste elemente componente sunt conectate printr-un sistem de flanșe, sistem ce permite cu ușurință montarea și demontarea acestora, în cazul folosirii mai multor tipuri constructive pentru sistemul de desprăfuire și pentru cel de epurare a poluanților gazoși.

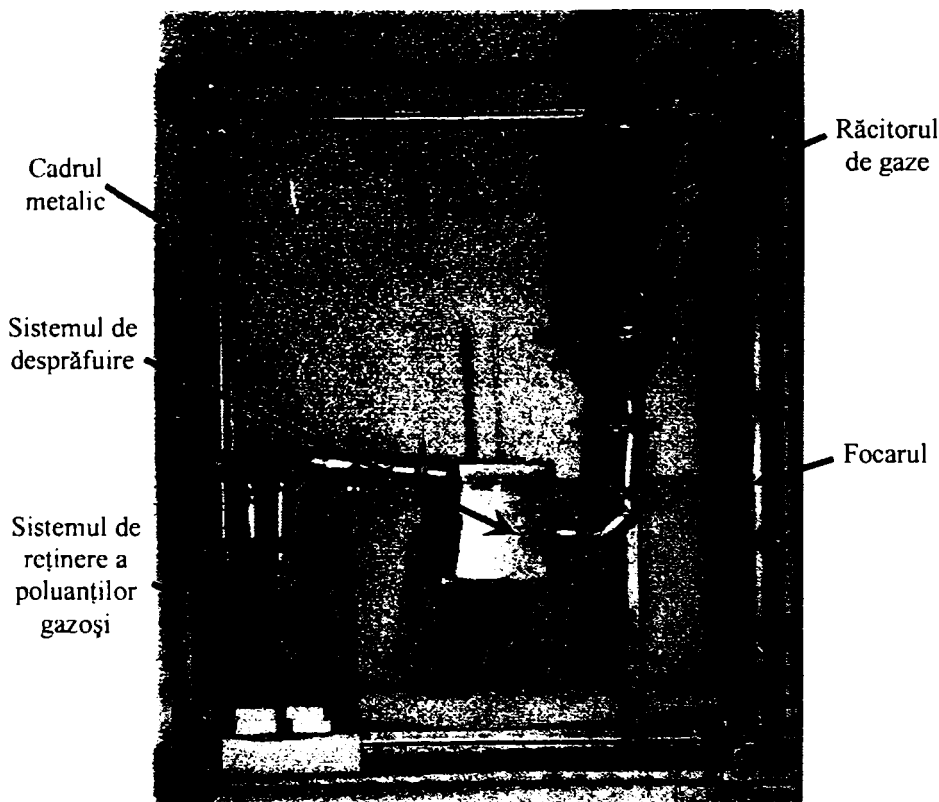


Figura 3.5. Instalația experimentală de laborator

3.2.8.1. Focarul

Acesta are o formă cilindrică, fiind fixat în poziție verticală și are următoarele caracteristici: diametrul $d_f = 79$ mm, cu grosime de 5 mm, adică țevă $\Phi 89 \times 5$ din oțel inoxidabil rezistent la temperaturi înalte și lungimea focarului $l_f = 1$ m. Este prevăzut la capete cu sistem de îmbinare cu flanșe, așa cum se poate observa în Figura 3.6.

La baza focarului, pe flanșa inferioară, este montat un arzător Honeywell V5474G, compus din arzătorul de pornire, ca arzător pilot, arzătorul propriu-zis cu o duza de 1 mm, electrod de aprindere piezoelectrică, termocuplu de comandă pentru aprindere-pornire-oprire a arzătorului, termocuplu de supraveghere. Arzătorul este controlat de sistemul complex de automatizare, amplasat în apropiere, pe cadrul metalic al instalației.

Pe focar se remarcă amplasarea unor elemente specifice, precum:

- vizorul pentru observarea flăcării din focar cu diametrul de $\Phi 18 \times 1,5$ mm, suflat cu aer de răcire printr-un orificiu de 1,5 mm,
- două teci pentru termocupluri,
- două prize de presiune,
- trei racorduri directe pentru introducerea poluanților lichizi sau gazoși, răcite cu aer,

- un racord pentru introducerea pulberilor,
- două racorduri pentru introducerea aerului de ardere cu diametrul de $\Phi 18 \times 1,5$ mm și anume aerul principal pe la bază și aerul secundar la cota de 400 mm de la bază.

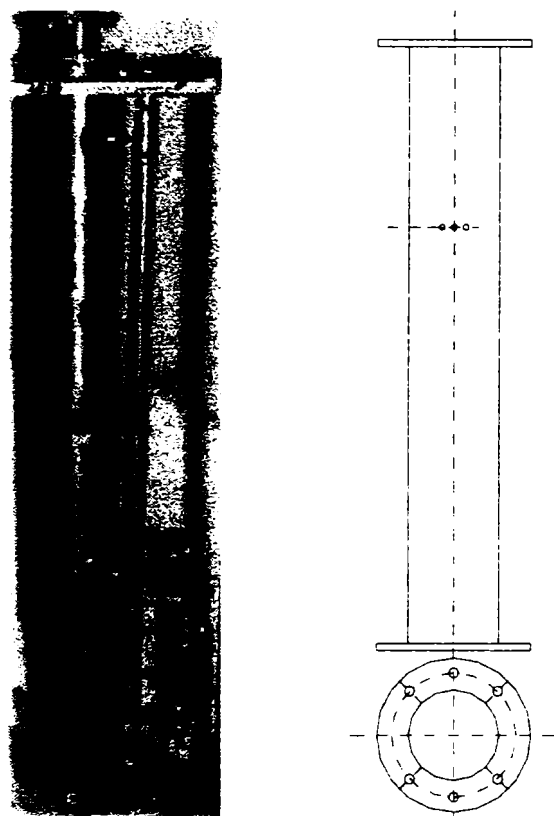


Figura 3.6. Focarul - vedere și schiță

Pe capacul superior al focarului a fost amplasat racordul de legătură cu răcitorul. Acest racord este prevăzut cu 2 clapete de explozie cu diametrul de $\Phi 18 \times 1,5$ mm.

3.2.8.2. Răcitorul

Răcitorul are formă cilindrică și este amplasat în poziție verticală, fiind un schimbător de căldură cu fascicul de țevi în manta, ce asigură răcirea gazelor de ardere. Este compus din 14 țevi cu diametrul de $\Phi 18 \times 1,5$ mm, și lungimea de 310 mm. Mantaua de răcire are diametrul de $\Phi 140$ mm și înălțimea de 310 mm, fiind prevăzută cu ștuțuri de intrare și ieșire a agentului de răcire (apă sau aer) precum și cu teci pentru termometre, așa cum se evidențiază în Figura 3.7.

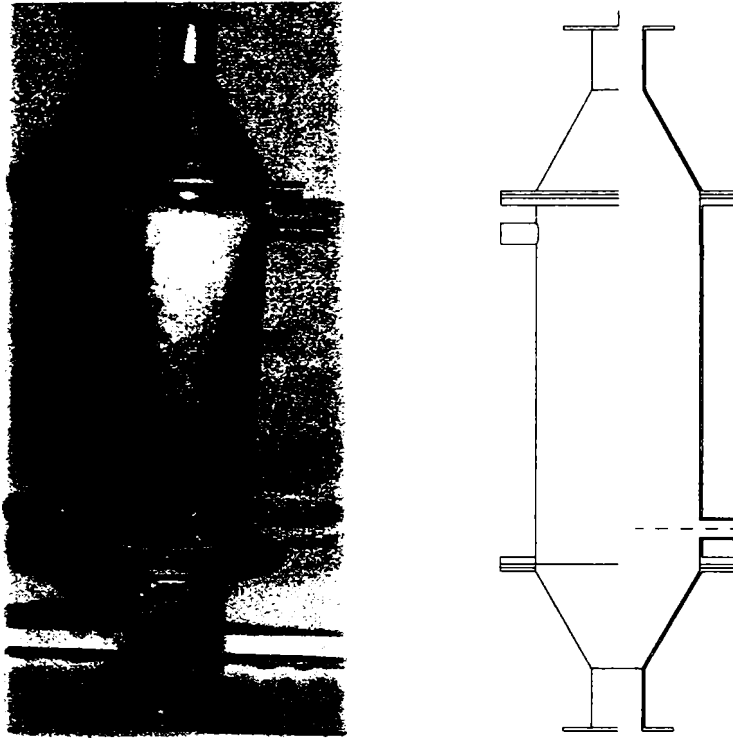


Figura 3.7. Răcitorul - vedere și schiță

Pe capacele conice, adică pe distribuitorii răcitorului, au fost amplasate teci de termocupluri și prize de presiune. În Figura 3.8 se observă soluția constructivă adoptată.



Figura 3.8. Corpul răcitor și conul de distribuție - vedere și secțiune frontală

Pentru mărirea eficienței răcirii, în scopul evitării curgerii laminare prin țevile de transfer termic, au fost amplasate la intrare, spirale din tablă cu grosimea de 0,3 mm, lățimea de 10 mm și lungimea de 100 mm. Această soluție constructivă a dus la o turbionare mai bună a gazelor, cu impact benefic asupra transferului termic, constatându-se că pierderea de presiune a fost neglijabilă. Răcitorul a fost

racordat în instalație printr-o flanșă de Φ 90 mm, cu garnitură de etanșare din clingherit. La partea inferioară s-a amplasat un cot de 90 grade, prevăzut cu flanșe de Φ 90 mm, pentru a se putea face racordul spre echipamentele de desprăfuire.

3.2.8.3. Sisteme de epurare a gazelor de ardere

După desprăfuire, gazele de ardere au fost epurate într-un mediu lichid. Pentru aceasta, s-au testat mai multe sisteme, cu scopul găsirii soluției optime de reținere a poluanților în general, și a mercurului și compușilor acestuia și a altor metale grele, în particular.

Astfel, s-au construit și încercat două variante distincte:

- reactoare cu barbotare a gazelor în lichidul de neutralizare,
- scrubăre cu pulverizare sau injecție de lichid pentru neutralizare.

3.2.8.3.1. Scrubăru din sticlă cu barbotare a gazelor de ardere

Reactorul s-a realizat dintr-un pahar Berzelius transparent, termorezistent, de 2 l, cu diametrul $\Phi = 110$ mm, și înălțimea $H = 220$ mm, pe care s-a fixat un capac din oțel inoxidabil, etanșat cu cauciuc siliconic. Acest scrubăr este prezentat în Figura 3.9.

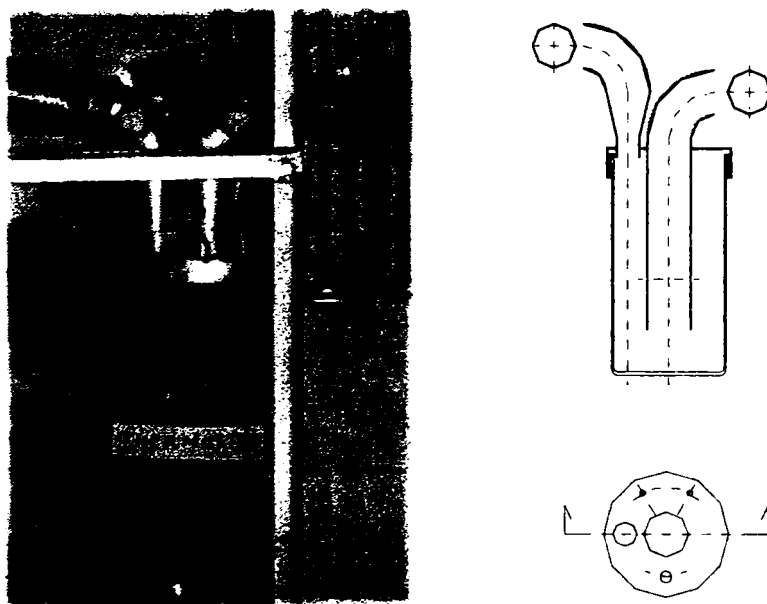


Figura 3.9. Reactor din sticlă cu barbotare - vedere și schiță

Pe capacul acestui reactor au fost sudate:

- tronsonul de barbotare a gazelor de ardere, având diametrul $\Phi 44,5 \times 1,5$ mm, și înălțimea $H = 180$ mm. Acesta a fost amplasat central, fiind imersat în lichidul din vas. La 50 mm de bază s-au prevăzut 30 orificii cu $\Phi = 2$ mm, distribuite circular și echidistant, tronsonul fiind racordat deasupra capacului, printr-un cot de 90 grade cu $\Phi 44,5 \times 1,5$ mm și $H = 89$ mm, cu un manșon de cauciuc nitrilic

- prevăzut cu coliere de strângere, rezistent la coroziunea chimică și temperatura de 150 °C, la echipamentul de desprăfuire,
- cotul de 90 grade cu diametrul Φ 44,5 x 1,5 mm, sudat pe capac, care a permis evacuarea gazele epurate, printr-un racord elastic la tubulatura din aluminiu gofrat,
 - teaca pentru termometru,
 - ștuțul de diametrul Φ 6 x 1 mm, pentru prelevarea probelor de lichid și aspirație pompă,
 - un ștuț scurt cu diametrul Φ 6 x 1 mm, pentru introducere, respectiv recircularea reactivilor sau a suspensiei de neutralizare.

3.2.8.3.2. Scrubărul din sticlă cu injecție de lichid pentru neutralizare

Reactorul s-a realizat, de asemenea, dintr-un pahar Berzelius identic cu cel prezentat anterior. Diferența constă în faptul că, în cazul acestui scrubăr, gazele de ardere sunt introduse printr-un tronson de țevă cu diametrul Φ 27,5 x 1,5 mm și înălțimea $H = 150$ mm, amplasat central, având sudate la partea inferioară două coturi la 90 grade de Φ 27,5 x 1,5 mm, unul în continuarea țevii, celălalt în continuare în plan orizontal, pentru a asigura intrarea gazelor tangențial la peretele vasului; deasupra, pe capac este sudată o evazare și un cot de 90 grade Φ 44,5 x 1,5 mm pentru racordul ce se cuplează prin intermediul unui manșon de cauciuc nitrilic la ieșirea din echipamentul de desprăfuire, așa cum se poate observa în Figura 3.10.

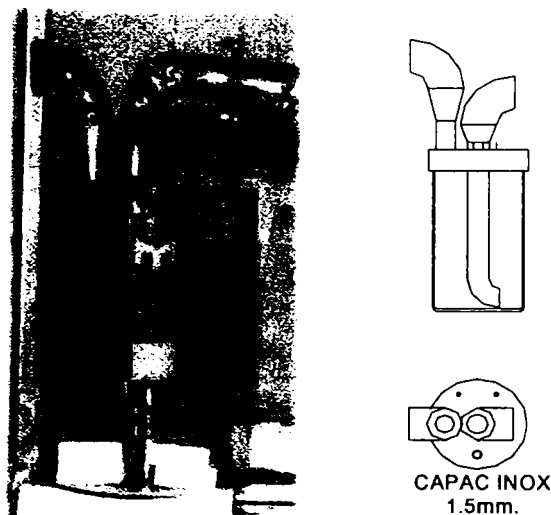


Figura 3.10. Reactor cu injecție de lichid pentru neutralizare

Sub capacul din oțel inoxidabil, etanșat cu cauciuc siliconic, este amplasat un tor cu diametrul $\Phi = 70$ mm, din țevă de oțel inoxidabil cu Φ 4 x 1 mm, prevăzut cu 7 orificii de diametru $\Phi = 0,9$ mm prin care s-a pulverizat lichidul de neutralizare.

3.2.8.3.3. Scrubărul metalic cu barbotare a gazelor de ardere

Acesta soluție constructivă s-a realizat cu un vas spălător cu barbotare, cilindric, vertical, confecționat din oțel inoxidabil cu diametrul $\Phi = 197$ mm, și înălțimea $H = 600$ mm.

Gazele de ardere intră printr-o conductă centrală, verticală, prevăzută cu orificii de distribuție a gazelor în lichidul din vas, înălțimea lichidului față de orificii fiind de 60 - 100 mm.

În vas s-a amplasat, pe un taler perforat, un strat de 200 mm înălțime de inele din sticlă tip Raschig, care au asigurat o difuzie mai bună a gazelor în lichidul de spălare. Astfel, gazele epurate părăsesc vasul spălător pe la partea superioară, după ce trec printr-un separator de picături.

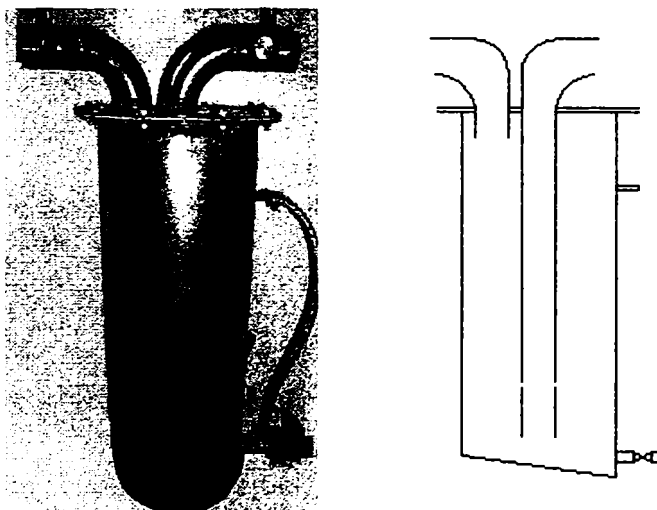


Figura 3.11. Scrubăr metalic cu barbotare a gazelor de ardere

S-au efectuat și alte experimente, cu aceeași variantă constructivă, dar inelele Raschig au fost înlocuite cu cărbune activ sub formă de granule cilindrice, $\Phi = 4$ mm, $H = 4$ mm, suprafața activă fiind de $1,5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

3.2.8.3.4. Scrubărul metalic cu injecție de lichid pentru neutralizare

O altă variantă constructivă utilizată în cadrul experimentelor de depoluare a gazelor de ardere a presupus folosit același tip de scrubăr cilindric, vertical, confecționat din oțel inoxidabil cu diametrul $\Phi = 197$ mm, și înălțimea $H = 600$ mm, în care gazele intră tangențial, pe la bază și ies pe la partea superioară tot tangențial, după cum se poate observa în Figura 3.12.

Scrubărul este prevăzut cu o umplutură de inele de sticlă tip Raschig, cu diametrul $\Phi = 8$ mm, înălțimea $H = 2$ mm și grosimea de 0,5 mm, în strat de 200 mm, așezate pe o sită metalică situată la 200 mm de baza scrubărului.

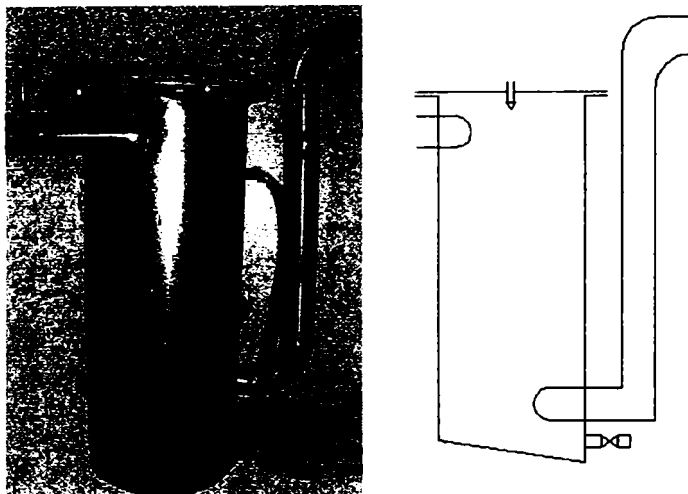


Figura 3.12. Scrubăr metalic cu pulverizare a gazelor de ardere

Pe capacul superior, prevăzut cu un orificiu plasat central, s-a fixat o duză de pulverizare în scopul stropirii cu lichid, în contracurent, a gazelor de ardere. Debitul de pulverizare prin această duză a fost de 1,5 l/h sau 0,3 l/m³N gaze.

3.2.8.4. Cadrul metalic

Echipamentele instalației au fost fixate pe un cadru metalic, confecționat din oțel inoxidabil, cornier de 20 x 20 x 1,5 mm. Dimensiunile cadrului metalic sunt: lungime 1000 mm, lățime 300 mm și înălțime 1200 mm.

Fixarea subsansamblurilor instalației s-a realizat fie direct cu șuruburi de 6 - 8 mm în orificiile practicate în cadru, fie prin cleme de fixare, așa cum se poate vedea în Figura 3.13.

Focarul a fost fixat pe cadrul metalic, atât la bază cât și la partea superioară, utilizând elemente din cornier, sudate pe rama cadrului și prevăzute cu găuri de $\Phi = 8$ mm, prin care trec șuruburile de prindere ale flanșelor (două sus și unul jos).

Tot pe cadrul metalic au mai fost montate cu șuruburi bare verticale de cornier, prevăzute cu găuri de $\Phi = 8$ mm, la diverse nivele. Astfel, s-a realizat fixarea echipamentelor principale ale instalației, adică a răcitorului, a sistemului de desprăfuire, și a sistemului de depoluare a gazelor de ardere. Echipamente precum rotametre, sistemul de automatizare a arzătorului sau alte echipamente anexe au fost fixate pe barele verticale ale cadrului metalic cu șuruburi sau coliere.

Cadrul metalic a fost executat demontabil, fiind compus din 2 rame dreptunghiulare, una la bază și cealaltă la partea superioară, prevăzute cu găuri pentru fixarea cu șuruburi a barelor verticale de cornier. Barele verticale au fost poansonate la preasamblarea din timpul execuției pentru a nu apărea probleme la montaj.



Figura 3.13. Cadrul metalic pe care este fixată instalația

3.2.8.5. Izolația instalației

Echipamentele instalației au fost confecționate din oțel inoxidabil, rezistent la temperatură și coroziune și s-au izolate termic cu hârtie ceramică de 3 mm grosime, Fi_ura 3.14.



Figura 3.14. Izolația instalației

Focar a fost acoperit cu 6 straturi de izolație, ce totalizează 18 mm grosime, racord dintre focar și răcitor s-a izolat cu 4 straturi, având o grosime totală de 12 mm, răcitorul și conurile de distribuție au 3 straturi de izolație, în total 9 mm grosime, virola cilindrică 1 strat de 3 mm, iar echipamente de desprăfuire precum cicloul, filtrul cu saci și scrubărul tip Venturi au fost acoperite cu 1 strat de izolație de 3 mm grosime.

Peste izolația termică din hârtie ceramică a fost aplicată, pe fiecare echipament, câte o carcasă din tablă de oțel inoxidabil de 0,3 mm grosime, ce s-a fixat cu șuruburi autofiletante, operația de carcasare fiind realizată dificil, datorită multitudinii racordurilor sub formă de ștuțuri sau coturi. Carcasarea cu oțel inoxidabil a instalației s-a efectuat în special pentru mărirea rezistenței la coroziunea exercitată de poluanții injectați în instalație. În cazul unor scăpări sau picurări accidentale de soluții de poluanți s-ar fi afectat imediat și ireversibil o carcasă din aluminiu.

3.2.9. Echipamente de măsură și control și dispozitive anexe

Prin proiectare, instalația a fost prevăzută și dotată cu echipamente și dispozitive pentru măsurarea și reglarea mai multor parametri. Echipamentele instalației s-au prevăzute cu:

- teci pentru termometre sau termocupluri, amplasate atât la intrarea cât și la ieșirea din fiecare subansamblu,
- prize pentru măsurarea presiunii, racordate la manometre cu tub U amplasate, centralizat, pe un panou în spatele instalației,
- prize pentru analiza gazelor de ardere, compoziția și umiditatea acestora, amplasate înainte și după echipamentele de epurare chimică și mecanică a gazelor,
- prize pentru bilanțul mercurului în gazelor de ardere,
- prize și dispozitive de prelevare a probelor de pulberi, pentru măsurarea concentrației de praf în gazele de ardere, înainte și după echipamentele de desprăfuire,
- rotametre pentru măsurarea debitelor de aer de ardere, apei sau aerului de răcire, gazelor naturale, prevăzute pe circuitele respective cu elemente de reglare sau închidere-deschidere (robinete, canele),
- pH-metru pentru măsurarea acidității soluțiilor de neutralizare.

Analizele de gaze de ardere, mercur, concentrații de pulberi în gaze s-au efectuat periodic, în timpul experimentărilor, cu aparate corespunzătoare, etalonate sau calibrate înainte de fiecare set de măsurători, în special pH-metrul și analizorul de mercur.

De asemenea, un rol foarte important în cadrul acestor cercetări l-a avut pompa dozatoare folosită pentru dozarea foarte precisă a poluanților în gazele de ardere sintetice.

3.2.9.1. Determinarea concentrațiilor poluanților gazoși din gazele de ardere

Gazoanализorul TESTO 350 XL este un echipament performant de determinare a emisiilor gazoase din gazele de ardere, determinarea acestora realizându-se în celule speciale, în urma unor reacții electro-chimice de tip Peltier. Gazele analizate sunt SO₂, CO, C_mH_n, O₂, NO și NO₂. De asemenea, determină coeficientul excesului de aer λ și, prin calcul, concentrația de CO₂, viteza de curgere

a gazelor și debitul masic (numai dacă se ia în calcul secțiunea de curgere) pentru toate speciile de gaze analizate.

Aparatul este format din trei subansambluri principale: unitatea de analiză, unitatea de control și sonda de prelevare a gazelor prezentate în figurile 3.15 și 3.16. Opțional se pot atașa diferiți senzori de temperatură precum și o sondă Pitot-Prandtl. Unitatea de analiză este echipată cu două intrări diferite pentru senzorii de temperatură: una pentru determinarea temperaturii gazelor prelevate și una pentru altă utilizare, spre exemplu pentru determinarea temperaturii ambiante [17].

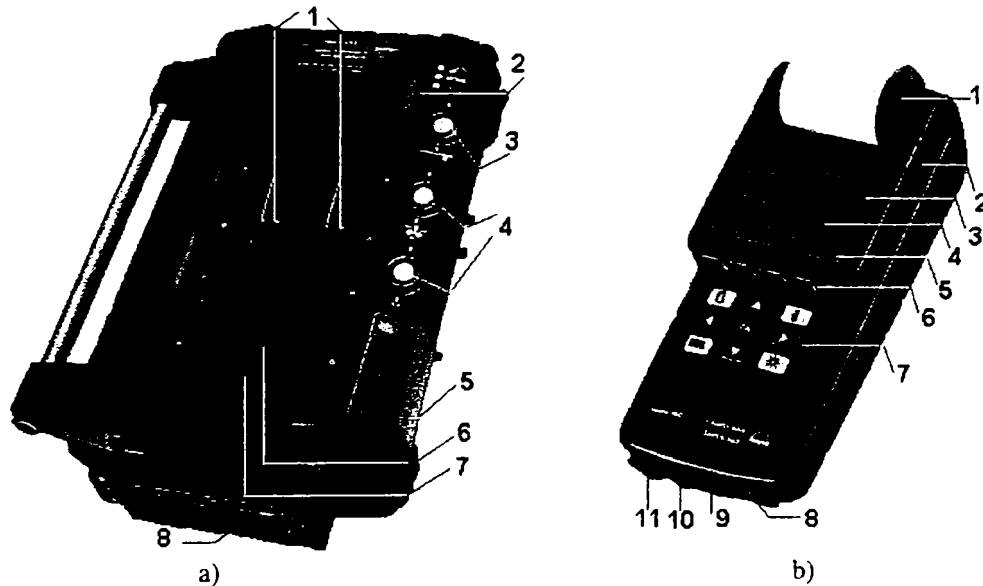


Figura 3.15. Analizorul TESTO 350 XL: a) unitatea de analiză, b) unitatea de comandă

a) 1 - contacte electrice, 2 - led-uri de control, 3 - filtru particule solide, 4 - filtre reținere particule din aerul aspirat, 5 - colectare condens, 6 - celule de analiză, 7 - sistem integrat de determinare a vitezei și presiunii gazelor, 8 - conexiunii;

b) 1 - imprimantă, 2 - touch-pen (creion de contact), 3 - bară pentru informații de sistem, 4 - afișare valori măsurate, 5 - bară pentru informații legate de funcționare, 6 - taste operare funcțiuni, 7 - tastatură, 8 - conectare sondă presiune, 9 - conectare probă, 10 - conectare unitate de analiză, 11 - interfață serială.

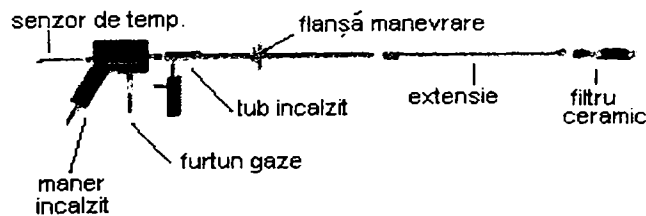


Figura 3.16. Sonda de prelevare a gazelor

Principiul de analiză se bazează pe modificarea intensității curentului galvanic generat de o pilă galvanică al cărui electrolit își modifică proprietățile, în urma reacției sale cu componenta gazoasă ce trebuie detectată și a cărei concentrație trebuie măsurată. Celulele de măsură sunt chiar niște elemente galvanice. Acestea generează un curent proporțional cu numărul ionilor ce disociază în soluția de electrolit, ca urmare a interacțiunii cu gazul în cauză. Important este ca doar componenta gazoasă respectivă din întregul amestec gazos analizat, să producă acest efect.

În Figura 3.17 s-a reprezentat principiul de funcționare al senzorului cu doi electrozi, specific detectării O_2 . Proba de gaz difuzează printr-o membrană spre electrolitul alcalin [17].

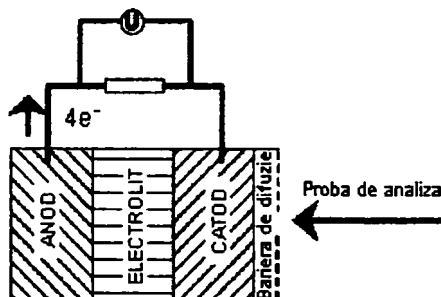
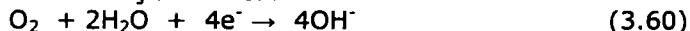
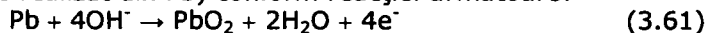


Figura 3.17. Schema simplificată a senzorului cu doi electrozi (pentru O_2)

Pe catod are loc următoarea reacție chimică:



Electronii necesari în reacția (3.60) provin din oxidarea materialului din care este constituit anodul (anodul este realizat din Pb) conform reacției următoare:



Sumând reacțiile (3.60) și (3.61), obținem reacția globală (3.62), care indică oxidarea plumbului ce constituie anodul celulei cu doi electrozi, pe toată durata de viață a senzorului:



Electrolitul nu se consumă, în schimb anodul de Pb înregistrează în timp o oboseală și se consumă, ceea ce limitează durata de viață a senzorului la circa trei ani.

Separarea spațială a reacțiilor (3.60) și (3.61) permite generarea unui semnal electric proporțional cu concentrația oxigenului din amestecul de gaze ce difuzează prin bariera senzorului.

În Figura 3.18 se prezintă schema funcțională a senzorului cu trei electrozi, folosit în general pentru determinarea gazelor toxice NO , NO_2 , CO , SO_2 și exemplificat pentru cazul concret al determinării concentrației de CO .

În afara anodului (numit și electrod activ) și a unui contraelectrod (catodul), aparatul este prevăzut și cu un electrod de referință. Proba de analiză difuzează prin bariera de difuzie și suferă o descompunere chimică pe anod, care are și rol de catalizator. Pentru cazul determinării concentrației de CO în proba de analiză se exemplifică reacția (3.63), ce are loc pe anod, reacția (3.64), care se desfășoară pe catod și reacția sumă (3.65).

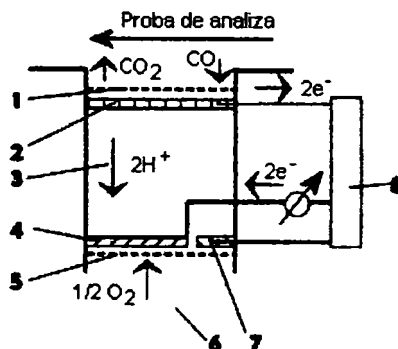
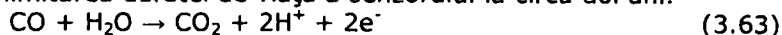


Figura 3.18. Schema senzorului cu trei electrozi [17]

1, 5 - barieră de difuzie, 2 - anod, 3 - electrolit (H_2SO_4), 4 - catod, 6 - gaz de referință, 7 - electrod de referință, 8 - regulator de tensiune continuă.

Se remarcă avantajul oferit de senzorul cu trei electrozi față de cel cu doi electrozi deoarece electrozii nu se consumă, deși sunt și ei supuși unui fenomen de îmbătrânire. Fenomenul de îmbătrânire al electrozilor se datorează acțiunii lor catalitice și determină limitarea duratei de viață a senzorului la circa doi ani.



Regulatorul de tensiune constantă (continuă), prevăzut între electrodul activ (anod) și electrodul de referință, are rolul de a evita modificarea potențialului electrodului activ datorat curentului generat prin reacțiile (3.63) și (3.64). Prin aceasta, se măresc stabilitatea și domeniul de măsură al senzorului. Valoarea tensiunii dintre electrodul activ și cel de referință precum și alegerea adecvată a electrodului și electrolitului asigură o selectivitate corespunzătoare a senzorului.

Gazul aspirat prin sondă este introdus în celule de reacție când pompa de gaz este pornită manual sau automat. Înainte însă gazul de analizat este răcit brusc la 4 - 8 °C, având loc precipitarea condensatului cu absorbție scăzută de NO_2 și SO_2 , condensat ce este evacuat la intervale regulate de timp de o pompă de condens. Gazul uscat trece apoi printr-un filtru special, în vederea reținerii particulelor solide. Acest filtru funcționează și ca o capcana pentru apă: dacă mai există apă în gazele aspirate filtrul devine impermeabil, prin închiderea porilor în contact cu apa, protejând astfel senzorii și pompa.

În urma reacțiilor Peltier se emite un semnal electric trimis și prelucrat în unitatea de control, fiind afișate valorile concentrației emisei gazelor analizate. Surplusul de gaz este evacuat continuu în mediul ambiant.

Celula de C_mH_n este diferită, concentrația de hidrocarburi fiind determinată prin oxidare catalitică, ceea ce presupune existența unei cantități minime de O_2 în gaze de aproximativ 2 %. Celula este închisă automat dacă valoarea O_2 este sub 2 %. De asemenea, este posibilă și închiderea manuală a celulei de hidrocarburi.

Unitatea de control este un dispozitiv de măsurare ce poate fi utilizat și independent de unitatea de analiză, însă nu pentru determinarea emisiilor gazoase. Este echipat cu conexiuni de intrare la care pot fi conectați (pe lângă unitatea de analiză) senzori de temperatură, umiditate, viteză, turbulență, presiune, curent și tensiune. Pot fi afișate grafic până la 6 canale simultan. Unitatea de control poate fi operată fie cu ajutorul tastaturii fie al unui creion de contact (touch-pen). Este

echipată cu sursă de lumina pentru operarea în condiții de întuneric. Unitatea este echipată cu memorie proprie, în care se pot stoca până la 250.000 de date, precum și cu o imprimantă încorporată pentru tipărirea acestora. Datele măsurate pot fi transferate și către un PC printr-o interfață de tip serial.

3.2.9.2. Determinarea conținutului de praf din gazele de ardere

Principiul de măsurare constă în analizarea unui volum reprezentativ de efluent extras în condiții izocinetice din canalul gazelor de ardere. Așa cum se indică schematic în Figura 3.19, se fac mai multe determinări termotehnice simultane și succesive. Astfel trebuiesc cunoscute condițiile de curgere precum debitul, presiunea statică, presiunea dinamică, umiditatea și temperatura.

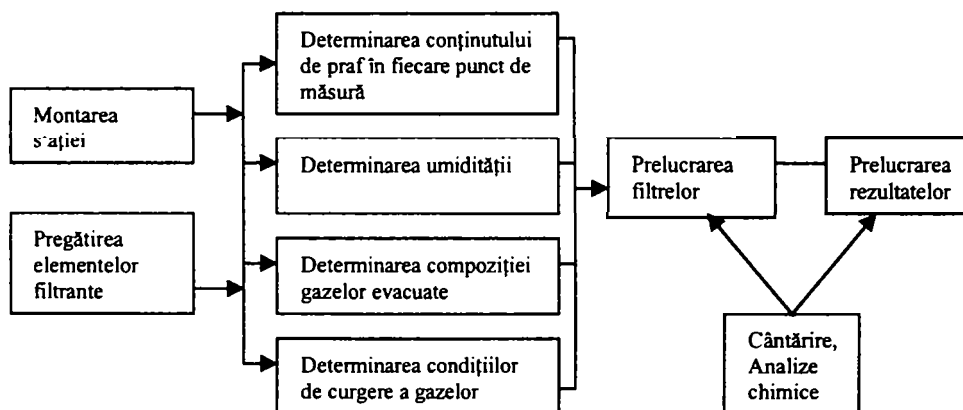


Figura 3.19. Schema logică a înlănțuirii procedurilor pentru determinarea conținutului de pulberi din gazele de ardere [16]

Instalația cu care se realizează măsurarea cantității de pulberi din gazele de fum din canalele de evacuare a acestora este complexă și practic constă din mai multe părți componente de sine stătătoare. După montarea instalației, aceasta se aduce la temperatura de regim, respectiv tubul de aspirație se aduce la circa 180 ° C, se verifică etanșeitățile prin obturarea sondei, operație urmată de pornirea pompei de aspirație, astfel încât căderea de presiune să fie de 200 mbar, debitul ce trece prin instalație trebuind să fie mai mic de 2 % din debitul ce va trece prin aceasta în timpul măsurătorilor. Urmează poziționarea sondei în primul punct de măsură în sensul de curgere a gazelor, după care se etanșează sonda în zona deschiderii din peretele canalului, se pornește pompa de aspirație, iar prin sistemul de by-pass se trece la aspirația gazului (circuitul de by-pass permite aspirația sau nu a gazului fără oprirea pompei, oprirea pompei nefiind recomandată). Pe toată durata măsurătorii se urmăresc parametrii de curgere a efluentului (viteza acestuia) și se notează periodic datele mărimilor măsurate. La terminarea măsurătorii în primul punct de măsură, se oprește aspirația gazelor, se notează debitul de gaz aspirat și măsurat cu ajutorul contorului de gaz al instalației, se notează de asemenea cantitatea de apă condensată pentru determinarea parametrilor complementari ai efluentului și după răcirea sondei se scoate elementul filtrant și se stochează într-un recipient special pregătit.

Pregătirea cartușelor filtrante sau a filtrelor plate prevede o uscare anterioară la o anumită temperatură, urmată de o răcire într-un exicator, lucru care se face și după prelevarea pulberilor. Cântărirea elementelor filtrante (înainte și după utilizare) se face cu un balanță electronică de precizie ridicată (μg). Cartușele utilizate mai pot fi supuse unei analize chimice pentru determinarea elementelor chimice din care se compune pulberea.

Pentru evaluarea condițiilor reale în exploatare, deci a regimului termofluidodinamic al gazelor din ardere, se impune să se măsoare presiunea, temperatura, dar și participarea volumică a principalelor componente, cu scopul calculării corecte a densității.

Dispozitivul de recoltare este prezentat în Figura 3.20. Ca elemente componente pot fi amintite sonda de recoltare izocinetică, tubul de prelevare, filtrul și suportul de filtru, pompa de aspirație și contorul de gaze, accesoriile suplimentare precum termometrul, cronometrul, robinetii de oprire-reglaj, etc.

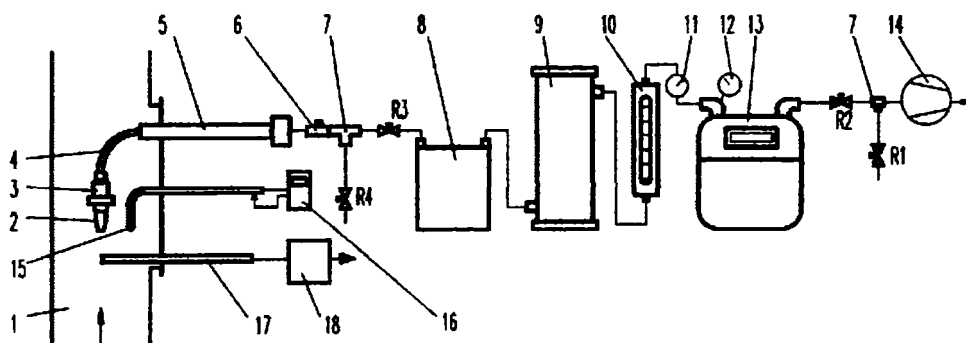


Figura 3.20. Schema de montaj STROHLEIN [16]

1 - canal gaze, 2 - duză calibrată, 3 - carcasa cartușului filtrant, 4 - racord, 5 - manșon de încălzire electrică, 6 - termoelement, 7 - teu, 8 - rezervor de condensat, 9 - turn de uscare cu silicagel, 10 - debitmetru (rotametrul), 11 - manometru, 12 - termometru, 13 - contor gaze, 14 - pompă de vid, 15 - tub Pitot-Prandtl, 16 - micromanometru electronic, 17 - sondă, 18 - gazoanalizor TESTO-350 XL, R₁-R₄ - robinete.

Gazele de ardere aspirate parcurg următorul traseu: după aspirația prin duza calibrată 2 acestea trec prin filtrele conținute în cartușul filtrant 3 unde se rețin particulele solide urmând trecerea gazului prin sonda 5 încălzită electric la 180 °C în rezervorul de condensat 8. Pentru protejarea elementelor active ale aparatului, gazul este trecut printr-un turn de uscare cu silicagel 9. Urmează trecerea gazelor de ardere prin aparatul propriu-zis unde se determină debitul cu debitmetrul 10, depresiunea cu manometrul 11, temperatura cu termometrul 12 și cantitatea de gaze aspirate prin contorul de gaz 13. Volumul de gaz ce urmează a fi aspirat se ajustează prin intermediul robinetului R1.

3.2.9.3. Pompa dozatoare MCP 404B

Pentru dozarea poluanților chimici în focar în gazele de ardere, s-a ales o pompă specifică acestor operații, prezentată în Figura 3.21. Această pompă poate asigura un debit cuprins între 0,01 și 88 ml/min, la o presiune maximă de 1,52 bar.

A fost achiziționată în varianta cu 8 capete dozatoare, putându-se monta chiar și 24, cu posibilități de reglare electronică a debitului, manual sau prin intermediul unui calculator PC, prin variația turației pompei între 2 și 240 rot/min, cu o rezoluție de 0,1 rot/min, pentru toate capetele de dozare [11]. Reglarea debitului se poate realiza și prin alegerea diametrului tubului de pe fiecare cap dozator între 0,89 mm, 1,14 mm sau 2,79 mm, precum și reglarea pe fiecare cap de dozare, individual, prin acționarea unui dispozitiv de ștrangulare atașat. Reglarea debitelor de poluanți se realizează și prin modificarea concentrației poluanților adică a soluțiilor dozate.

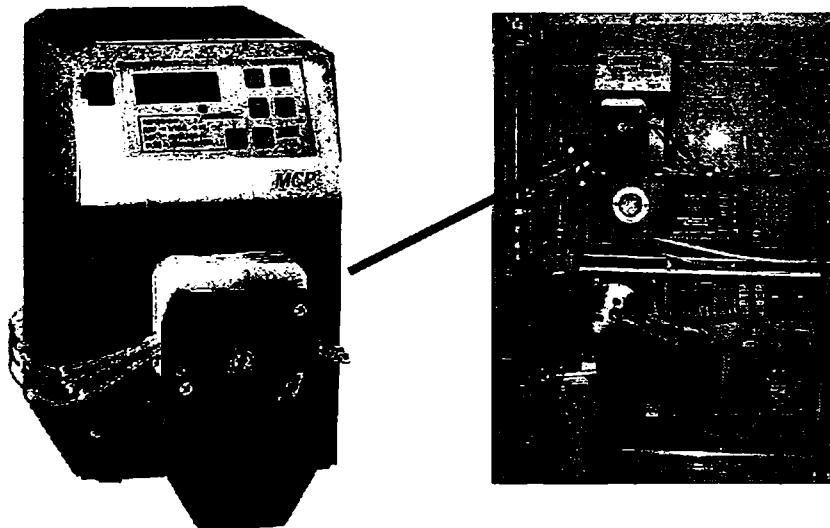


Figura 3.21. Pompa dozatoare - prim-plan și vedere funcțională

Pentru asigurarea debitelor de dozare au fost alese tuburi confecționate din viton sau suprasil, materiale rezistente la coroziunea soluțiilor utilizate. În Tabelul 3.8 sunt prezentate debitele ce se pot obține în funcție de diametrele acestor tuburi și turația pompei dozatoare cuprinsă între 2 și 240 rot/min.

Tabelul 3.8. Debitele ce se pot obține în funcție de diametrele tuburi de dozare

Diametrul interior [mm]	Debit [ml/min]	Debit [ml/h]
0,89	0,12 - 13,9	7,2 - 834
1,14	0,22 - 3,40	12 - 1404
2,79	0,75 - 88,9	45 - 5334

3.2.9.4. pH-metrul digital HI 991000

Pentru măsurarea pH-ului soluțiilor folosite la epurarea gazelor de ardere s-a folosit un pH-metru digital, performant, cu un domeniu de măsură cuprins între 0 și 14, cu o rezoluție de 0,01, prezentat în Figura 3.22. De asemenea, acest aparat poate măsura concomitent și temperatura, pe un interval cuprins între 0 și 60 °C, cu o rezoluție de 0,1 °C. Acuratețea acestui dispozitiv este de $\pm 0,01$ pH și $\pm 0,5$ °C [6].



Figura 3.22. pH-metrul digital HI 991000

Calibrarea pH-metrului se poate face în unul sau două puncte, cu recunoaștere automată a soluțiilor standard de etalonare: pH 4,01/7,01/10,01. După efectuarea calibrării prin introducerea sondei, de tipul HI 1291, în una sau două din cele trei soluții etalon, în funcție de modul de calibrare, se poate efectua măsurarea propriu-zisă, prin imersarea sondei în soluția ce trebuie analizată, valoarea pH-ului fiind afișată pe afișajul digital al analizorului.

3.2.10. Metode de măsurare a emisiilor de mercur

Metodele folosite pentru determinare și cuantificarea speciilor de metale și pentru stabilirea asocierilor chimice ale acestora sunt grupate în [47]:

- abordare analitică directă,
- abordare analitică indirectă,
- echilibrul chimic și modelarea reacțiilor.

Metodele analitice directe și indirecte generează rezultate separate care prin cumulare relevă specia metalelor. După ce au fost determinate concentrațiile de metal, speciile majore și componentele, iar echilibrul chimic și reacțiile au fost specificate, modelarea poate fi folosită pentru a da o imagine de ansamblu asupra tuturor speciilor posibile și a concentrațiilor acestora.

Metodele analitice directe includ tehnici precum rezonanța magnetică nucleară solidă, spectroscopia absorbției razelor X pentru metale necristalizate și descompunerea razelor X pentru determinarea structurii metalelor cristalizate. Metodele directe sunt ideale pentru determinarea speciilor de mercur în diferite probe de mediu deoarece, în principiu, acestea furnizează mijloace de determinare pe loc a speciilor date într-o matrice complexă, fără un tratament anterior. Din păcate, unul dintre principalele dezavantaje ale acestei metode îl reprezintă sensibilitatea scăzută și scăderile mari de măsură, mai mari decât nivelul ppm. În ciuda acestor limite, tehnicile XAS pot fi folosite deoarece sunt sensibile în structura locală a materialelor solide amorphe, precum solul [96], [97].

Metodele analitice indirecte folosesc analiza speciilor mercurului în probele de mediu. Prin analiza speciilor se înțelege separarea pe specii chimice a compușilor de mercur. Aceste metode se bazează în majoritatea cazurilor pe o succesiune de pași operaționali și implică numeroase tipuri de legături între instrumentele de separare și cele de detectare. În primul rând, speciile de mercur sunt trecute din matricea solidă într-o soluție mai simplă, fie direct, fie după tratamente ulterioare, ca derivarea sau purificarea. Acest pas trebuie realizat astfel încât componentele

mercurului să fie separate de matricea de interferență fără pierderi, contaminări sau schimbări ale speciației și cu un minimum de interferențe introduse. Distilarea, extragerea solventului sunt metodele de separare cel mai des întâlnite. Analiza speciației mercurului este bazată pe o combinație între tehnicile de separare și determinarea elementelor specifice.

Sistemele de detecție sunt alese din următoarele categorii: spectrometrul de absorbție atomică (AAS), spectrometrul de fluorescență atomică (AFS), spectrometrul în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), spectrometrul de masă (MS). În unele cazuri, se utilizează detectarea nespecifică, dar această metodă nu furnizează limite de detecție destul de scăzute pentru analiza probelor „reale” [31]. Alte metode de detecție mai sunt: spectrometria de absorbție atomică în flacără (Flame Atomic Absorption Spectroscopy, FAAS), spectrometria de absorbție atomică în vaporii reci (Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry, CVAAS), analiza cu neutroni activați (Instrumental Neutron Activation Analysis, INAA) [99], [102].

Din cele două metode de modelare existente, cea mai des folosită este aproximarea constantei de echilibru, ce folosește principiul acțiunii masei. Relațiile acțiunii masei sunt legate de ecuațiile variației masei, rezultând un sistem de ecuații liniare. Concentrația de echilibru a fiecărei componente este obținută rezolvând un sistem de ecuații liniare. A doua metodă este reprezentată de tehnica minimizării energiei libere, care combină potențialul chimic al fiecărei specii cu ecuația variației masei pentru fiecare componentă. Compoziția de echilibru este calculată prin minimizarea energiei libere a sistemului. Această abordare este mai puțin întâlnită deoarece potențialul chimic al unor specii nu prezintă aceeași încredere ca și constantele echilibrului și nu este la fel de disponibil.

Spectrometria de absorbție atomică în flacără se folosește pentru a măsura concentrația unor elemente dintr-o probă, prezentând o precizie înaltă în analiza substanțelor apoase. Elementele tipice ce pot fi cuantificate folosind această metodă includ potasiul, cesiul și mercurul. Această metodă constă în vaporizarea probei, urmate de măsurători ale felului în care acestea absorb lumina.

Măsurarea mercurului prin analiza activării instrumentale a neutronilor este o tehnică nedistructivă, care analizează matrici solide ale probelor, fără o pregătire (digestie) prealabilă. Această metodă este foarte sensibilă, putând detecta o valoare limită minimă de 5 pg/m^3 în filtrele de particule. În cazul aplicării acestei metode este necesar pentru activare un reactor nuclear. Metoda a fost dezvoltată la Institutul Tehnologic din Massachusetts unde, în urma unor cercetări semnificative, s-au dezvoltat mult tehnici de monitorizare a mercurului folosind activarea neutronilor.

Măsurarea mercurului prin spectrometria de absorbție atomică în vaporii reci este o metodă de absorbție a atomilor. În acest caz, proba este amplasată împreună cu acizi într-o baie caldă de apă și oxidanți puternici, pentru convertirea mercurului în Hg^{2+} . Apoi se adaugă clorură de staniu care reduce ionii de mercur la Hg^0 . Proba este apoi localizată în incidența unei lămpi de mercur, unde are loc absorbția atomilor. Astfel se face măsurarea concentrației în proporție directă cu efectul generat.

3.2.11. Analizoare de mercur

3.2.11.1. Analizorul de mercur prin fotometrie în ultraviolet

Determinarea concentrației de mercur, folosind acest tip de analizor, se bazează pe proprietatea moleculei de mercur de a absorbi radiația electromagnetică de lungime de undă de 253,7 nm, din domeniul ultraviolet al spectrului. Absorbția radiației de către mercur este conformă legii Lambert-Beer [74].

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d} \quad (3.66)$$

unde: I_0 și I reprezintă intensitățile luminoase înainte și după traversarea incintei de măsurare,

ε_λ reprezintă coeficientul de reducere funcție de lungimea de undă,

c reprezintă concentrația de Hg,

d reprezintă lungimea incintei de măsurare.

Proba de analizat este introdusă într-o incintă de măsurare de lungime constantă (celulă optică), prin care trece un fascicol de radiație UV în banda de 253,7 nm. Eșantionul prelevat continuu de o pompă plasată la celălalt capăt al circuitului traversează inițial un filtru de praf din teflon, apoi este dirijat spre incinta de măsurare optică (Figura 3.23). Măsurarea concentrației de mercur se realizează prin măsurarea diferenței de absorbție a razelor ultraviolete de 253,7 nm, de către eșantionul de gaz, dintre cele două unde, cea directă, de măsurare și cea de referință. Acest tip de măsurare înlătură orice eroare datorată atât prezenței în eșantion a prafului sau a unor gaze absorbante, cât și eroarea datorată îmbătrânirii sursei de radiație UV.

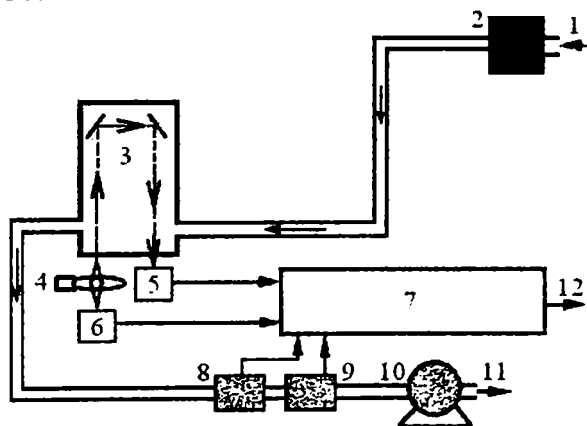


Figura 3.23. Analizorul de mercur funcționând prin absorbție în UV

1 - intrare gaze, 2 - filtru de praf, 3 - incinta de măsurare, 4 - lampa UV, 5 - detector UV măsurare, 6 - detector UV referință, 7 - microprocesor analiză Hg, 8 - sondă temperatură, 9 - sondă debit, 10 - pompă, 11 - evacuare gaze, 12 - afișare informații.

Microprocesorul din structura analizorului de Hg urmărește în permanență, cu ajutorul unor traductoare temperatura, presiunea și debitul de gaz, precum și intensitatea sursei luminoase, reușind, printr-un calcul relativ simplu, în baza legii amintite, să determine și să afișeze *valoarea absolută* a concentrației de mercur în gazele analizate.

Pentru evitarea erorilor grosolane algoritmul măsurării corecte este următorul:

- Se fac patru determinări ale intensității radiației UV care nu străbate eșantionul. Media celor patru determinări reprezintă intensitatea de referință I_0 .
- După un anumit timp se fac alte patru determinări ale intensității radiației UV care, de această dată, străbate eșantionul. Media celor patru determinări reprezintă intensitatea I a radiației absorbite. Simultan se fac și determinări de temperatură și presiune a gazului.

- Celor două determinări de intensități I_0 , I , determinările de temperatură și presiune permit calculul concentrației de mercur cu legea Lambert-Beer (3.66).

Această metodă permite măsurarea concentrațiilor de Hg de sub 1 ppm până la ordinul zecilor de ppm.

3.2.11.2. Analizorul de mercur prin metoda cromatografică (GC-MIP-AES)

Cele mai des utilizate metode de determinare a metil mercurului sunt bazate pe cromatografia în coloană cu un detector cu captură de electroni. Aceasta se cunoaște sub denumirea de „Gas Chromatography – Microwave Induced Plasma – Atomic Emissions Spectrometry”, în traducere, Cromatografie cu gaz – spectrometria de emisie atomică – plasmă indusă prin microunde. Deoarece s-a constatat capacitatea redusă de reproductibilitate a cromatografiei în coloană a fost necesară perfecționarea metodei prin injectarea de metil clorid de mercur pentru a menține performanțele coloanei. În plus, această metodă este imprecisă și datorită detecției neselective. Îmbunătățirile recente includ tehnici noi de separare, utilizând coloane capilare și metode de detecție specifice fiecărui element, pentru a obține sensibilitate și selectivitate ridicate [96]. Din moment ce componentele metil mercurului ce trebuie monitorizate sunt mai mult polare sau ionice, adică transformarea în specii potrivite proceselor cromatografice, derivarea trebuie să rezulte în componente volatile și stabile termic pentru o mai bună separare cromatografică. Cea mai cunoscută metodă de derivare include alchilarea cu reactiv Grignard și etilarea în fază apoasă folosind tetraetil borat (NaEt_4) [99].

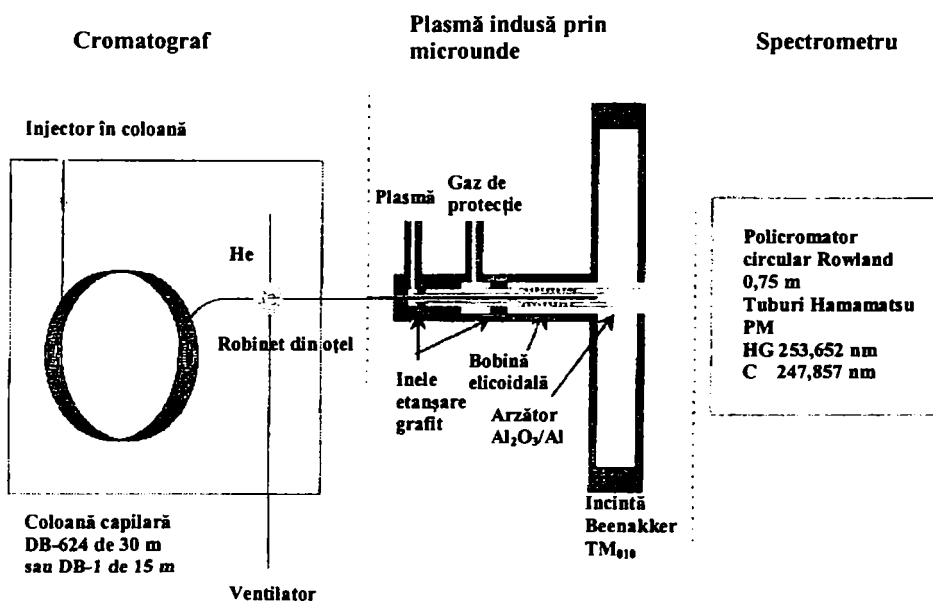


Figura 3.24. Schema funcțional constructivă a sistemului GC-MIP-AES

Pentru a separa diferitele specii de mercur s-au utilizat două tipuri de coloane capilare de siliciu, după cum reiese din Figura 3.24:

- DB-1: 15 m x 0,53 mm, având grosimea peliculei de 1,5 μm ,
- DB-624: 30 m x 0,53 mm, cu grosimea peliculei de 3 μm .

Ca fază staționară în coloană DB-1 se folosește polidimetil siloxan în timp ce pentru faza staționară în DB-624 se folosește polimetilfenol siloxan. Ambele coloane au performanțe bune, reușind separarea eficientă a speciilor.

MIP (Microwave Induced Plasma) folosește regiunea undelor de radiație electromagnetică (2450 MHz) pentru a produce gaz fierbinte, parțial ionizat, ce formează plasma. Una din cele mai des folosite metode de inducere a plasmei este generată la presiunea atmosferică în incinta Beenakker [99]. Electronii din gazul plasmogen încep să oscileze în componenta electrică a unei unde electromagnetice staționare. După ce acumulează suficientă energie cinetică, gazul suport devine ionizat prin coliziuni și se formează plasma. Prin această metodă, limita absolută de detectare a mercurului este cuprinsă între 0,1 și 0,4 pg Hg, transformând-o într-una din cele mai sensibile metode de detectare a mercurului. Datorită energiei de intrare scăzute, nu se pot volatiliza și atomiza probe în cantități mari. În consecință, cantitățile mari de constituenți ai probelor vor reduce potențialul de excitare sau stingerea plasmei.

3.2.11.3. Măsurarea mercurului cu dispozitivul Hg Monitor 3000

Hg Monitor 3000, prezentat în figurile 3.25 și 3.26, este un fotometru în UV, folosit la măsurarea concentrațiilor de mercur din gazele de ardere. Poate fi utilizat în laborator, în procesele de control și în atmosfera liberă. O pompă internă trimite gazul ce trebuie analizat printr-o celulă optică. Aparatul indică valorile concentrațiilor de Hg măsurate în timp real.



Figura 3.25. Vedere funcțională a analizorului Hg Monitor 3000

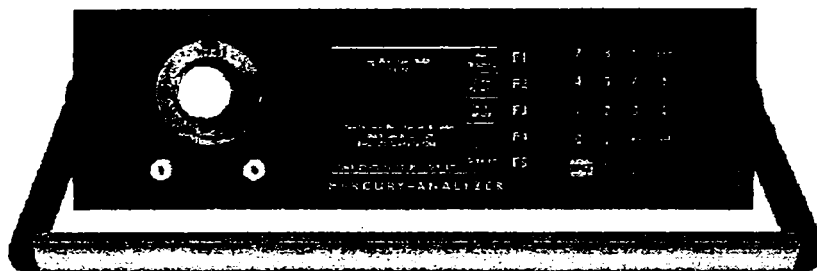


Figura 3.26. Analizorul Hg Monitor 3000 - panoul frontal

Aparatul este calibrat din fabrică și nu necesită un proces special de calibrare din partea utilizatorului, ci doar o verificare a punctului de zero. În domeniul de măsură există două limite de alarmă, ce pot fi selectate și programate. Când concentrația măsurată depășește acele valori prestabilite, se declanșează o alarmă externă printr-un semnal de ieșire. Aparatul poate fi conectat la un aparat de înregistrare externă și la un calculator, valorile putând fi afișate atât numeric cât și grafic. Ieșirea analogică constă într-un semnal de tensiune (0 - 10 V) sau curent (4 - 20 mA) și este proporțională cu valorile măsurate [5].

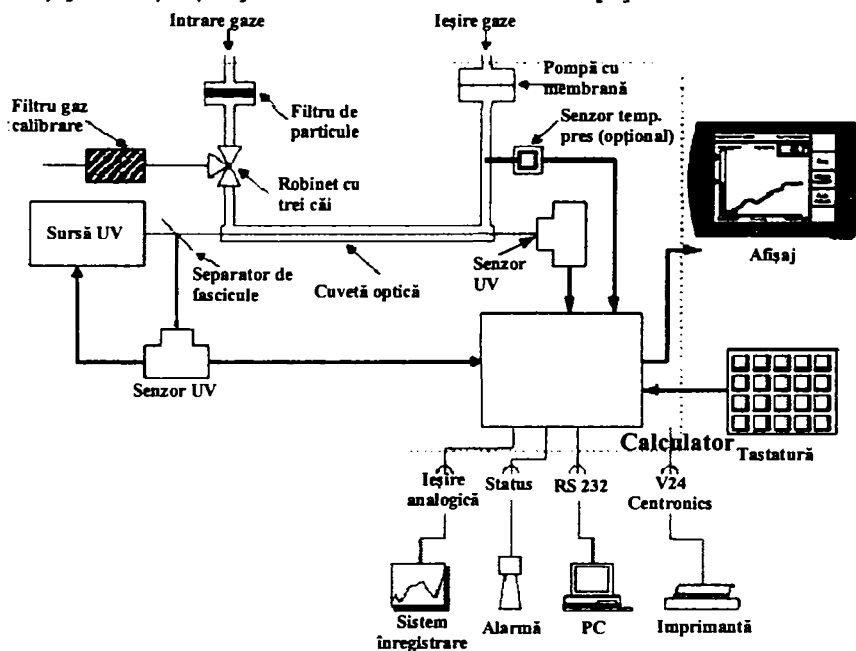


Figura 3.27. Schema de principiu a analizorului Hg Monitor 3000 [5]

Instrumentul Hg Monitor 3000 se bazează pe principiul spectrometriei absorbției atomice (AAS) și este prezentat schematic în Figura 3.27. Această tehnică este una dintre cele mai sigure și mai sensibile metode de măsurare a mercurului. Domeniul de măsură cuprinde trei intervale selectabile: 0...100 / 0...1000 / 0...2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0...10 / 0...100 / 0...200 ppb), iar valoarea minim detectată este de 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [5].

Pe lângă gazele nobile, mercurul este unul dintre puținele elemente monoatomice la temperatura ambiantă. Acest atribut îi permite mercurului să poată fi măsurat folosind AAS. Proba de gaz este trecută în mod continuu printr-o celulă optică, unde este măsurată absorbția, adică atenuarea razelor produse de o lampă UV pe lungimea de undă de 253,7 nm.

Gazoanalizorul Hg Monitor 3000 conține o sursă de radiație UV, o celulă de absorbție, un fotodetector cu amplificator și un calculator. Pompa cu diafragmă determină o circulație uniformă a gazului prin celula de absorbție. Razele UV sunt absorbite de atomii de mercur din proba de gaz, rezultând o modificare a semnalului ce corespunde concentrației de mercur din probă.

Pentru a obține stabilitate pe termen lung se folosește o lampă de mercur fără electrozi, de joasă presiune. Această sursă de raze UV a fost dezvoltată exclusiv pentru analizorul de mercur. Durata de viață foarte lungă a acestei lămpi se datorează faptului că nu posedă electrozi interni așa cum este situația lămpilor tubulare cu catodi. Pentru a menține constantă generarea undelor, în jurul lămpii se generează un câmp de înaltă frecvență. Linia spectrometrică principală produsă de către analizor are 253,7 nm. Pentru a elimina instabilitatea lămpii, temperatura este controlată termostatic.

Pentru măsurarea radiațiilor UV se folosește o fotodiodă sensibilă domeniului UV. Fotodioda, împreună cu preamplificatorul formează detectorul de unde UV. Pentru a elimina abaterea radiațiilor se folosește un filtru de interferență cu bandă îngustă.

Celula optică este fabricată din suprasil și are o lungime de 230 mm. Pompa este plasată după celulă și asigură o rată de curgere uniformă în interiorul acesteia. În interiorul celelei, atomii de mercur absorb radiațiile UV rezultând o atenuare a semnalului dependentă de concentrația mercurului în gazul analizat.

Rezultatele măsurătorilor pot fi citite direct de pe unitatea de afișaj. Ultima valoare măsurată rămâne scrisă pe ecran și este expusă grafic. Este posibilă configurarea aparatului pentru a afișa valori în intervale de timp cuprinse între 30 minute și 16 ore. Valoarea curentă poate fi afișată simultan pe un aparat de înregistrare cu bandă. Nu a fost necesară calibrarea analizorului. Reglarea la zero a aparatului se realizează automat la intervalele de timp prestabilite. Dacă se alege varianta ca intervalul Zero să fie setat la 0, nu se realizează nici o reglare automată la punctul 0, aceasta trebuind să se facă manual.

O dată pornit, analizorul Hg Monitor 3000 se reglează automat la 0, iar la intervale de 10 minute pe parcursul unei perioade de o oră au loc reglări automate succesive.

Datorită faptului că SO₂ are o lungime de undă de absorbție apropiată de Hg, aparatul reacționează și la acest component. De aceea trebuie corectată valoarea afișată de analizor, doar pentru măsurători în mediu gazos, în funcție de conținutul de SO₂, măsurat cu un alt analizor de gaze, din gazele analizate. Corecția se face astfel: valoarea reală se calculează din valoarea indicată pe afișaj din care se scade valoarea măsurată de SO₂ înmulțită cu 0,0357.

$$Hg_{\text{real}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = Hg_{\text{măsurat}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) - SO_{2\text{măsurat}} (\text{mg}/\text{m}^3) \times 0,0357 \quad (3.67)$$

3.2.12. Punerea în funcțiune a instalației și teste preliminare

Pentru funcționarea instalației experimentale concepute sunt necesare următoarele utilități furnizate continuu:

- aer de ardere și de răcire – asigurat de un ventilator de presiune ridicată (debit 200 l/min, presiune maximă de 8 bar),
- gaz natural provenit de la rețea locală,

- apă de răcire asigurată de la rețea,
- energie electrică (pentru ventilator, termostat, analizor gaze, analizor mercur).

Debitele de aer, gaz natural și apă sunt măsurate cu rotametre, amplasate pe circuitele respective.

La punerea în funcțiune s-a verificat etanșarea circuitelor de utilități și a instalației, acordând atenție îmbinării demontabile prin flanșe, vizor, clapete de explozie, dispozitive de prelevat probe de praf, respectiv gaze și la împământarea echipamentelor alimentate electric.

Secvențele obligatorii premergătoare punerii în funcțiune sunt:

- pornirea ventilatorului și reglarea debitului de aer din robinetul amplasat înainte de rotametrul la valoarea de $5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$,
- deschiderea robinetului de gaz natural de la rețea și cel de pe instalația de ardere,
- pornirea arzătorului din automatul de pornire, ce are aprindere piezoelectrică, prin apăsarea și rotirea spre stânga a butonului de pornire, amplasat în partea superioară a automatului, menținerea acestuia circa 10 secunde în stare de anclanșare, după care se aprinde flacăra, ce poate fi observată prin vizor, flacăra apărând numai după ce se încălzește termocuplul de pornire, ce comandă deschiderea valvei de admisie a gazului de alimentare arzător.

După inițierea aprinderii și stabilizarea arderii se efectuează reglarea aerului principal și secundar prin manevrarea prin rotirea robinetelor tip canea, amplasate pe cele două circuite ramificate. S-au utilizat aceste canele, deși se manevrează mai greu, deoarece în caz de cădere accidentală a alimentării electrice, ce determină oprirea aerului furnizat de ventilator, nu există pericolul degradării lor, neavând garnituri de etanșare din material plastic sau cauciuc, temperatura se transmite virolei focarului prin țeava de racord.

În urma testelor preliminare efectuate, în cazul răcirii gazelor de ardere cu apă, chiar la debite sub 10 l/h , temperatura acestora a scăzut foarte mult și s-a luat decizia de a se efectua răcirea gazelor cu aer, rezerva de aer a ventilatorului permițând acest lucru. În cazul folosirii aerului ca agent de răcire în schimbătorul de căldură (răcitorul de gaze), s-a constatat că valorile temperaturii gazelor de ardere la ieșirea din răcitor sunt exact cum ar fi trebuit și s-a mers pe soluția răcirii cu aer în locul răcirii cu apă.

În urma testelor de punere în funcțiune s-a constatat:

- prin reglarea debitelor de aer de ardere și gaze naturale se obțin concentrații de oxigen în gazele de ardere în limitele din tema de proiectare (10 - 11 %),
- testele de injecție de clorură mercurică (HgCl_2) în focar s-au dovedit eficiente și au permis analize ale concentrației de mercur (Hg) cu aparatura adecvată,
- dozarea poluanților propuși, în concentrațiile prestabilite, s-a realizat cu pompa dozatoare, experimentările de durată pentru reglarea și controlul, respectiv optimizarea proceselor de desprăfuire și epurare a gazelor de ardere fiind reușite,
- dozarea pulberilor s-a efectuat în strat fluidizat, printr-un mic sistem de dozare, din plastic transparent, în care s-au introdus pulberile printr-o pâlnie etanșată; reglarea debitului de aer de fluidizare și al amestecului aer - pulberi s-a optimizat prin încercări succesive, pulberile în suspensie fiind introduse în gazele de ardere prin intermediul ștuțului montat pe focar.

4. Contribuții experimentale și rezultate

4.1. Aspecte generale

Instalația experimentală de laborator, descrisă în capitolul anterior, a fost realizată în cadrul Laboratorului de Combustibili și Investigații Ecologice, al Catedrei de Termotehnică, Mașini Termice și Autovehicule Rutiere – Facultatea de Mecanică Timișoara. Prin concepție, această instalație produce gaze de ardere prin arderea de gaze naturale, în care, prin injecție controlată se dozează poluanți, pentru ca în final aceste gaze să fie similare cu cele rezultate de la incinerarea deșeurilor urbane. Pe lângă partea de generare a gazelor de ardere, instalația mai cuprinde și o parte de epurare a acestor gaze, punându-se accent pe controlul emisiilor de mercur [37].

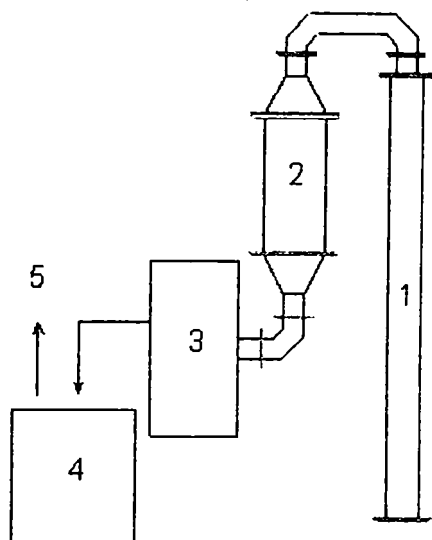


Figura 4.1. Instalația experimentală de laborator - prezentare schematică

1- focar, 2 - răcitor, 3 - sistem de desprăfuire, 4 - sistem de reținere a poluanților gazoși,
5 - evacuare la coș

În Figura 4.1 se prezintă schematic instalația de laborator utilizată în cadrul experimentărilor derulate în vederea reducerii concentrației emisiilor de mercur, experimente ce au făcut obiectul prezentei teze de doctorat. Pentru sistemul de desprăfuire s-au folosit trei variante constructive: ciclonul, filtrul cu saci și scrubărul de tip Venturi. Din testele preliminare efectuate s-a constatat că ciclonul reprezintă soluția optimă în acest caz, datorită pierderilor de presiune mai reduse și a gradului ridicat de reținere a particulelor din gazele de ardere. Pentru sistemul de reținere a poluanților gazoși s-au folosit mai multe soluții constructive, prezentate în capitolul anterior. În timpul testelor s-au efectuat, în condiții stabile de funcționare a instalației, măsurători legate de:

- regimul de temperaturi pe instalație și anume în focarul inferior, în focarul superior, la intrarea în răcitor, la ieșirea din răcitor / intrarea în sistemul de desprăfuire, la intrarea în scrubăr, a lichidului activ din scrubăr, la ieșirea din scrubăr / intrarea în vasul spălător cu barbotare, a lichidului din vasul spălător, respectiv la ieșirea din vasul spălător / ieșirea din instalație,
- determinarea valorilor concentrațiilor de mercur la intrarea în scrubăr, la ieșirea din scrubăr / intrarea în vasul spălător, precum și la ieșirea din vasul spălător / ieșirea din instalație,
- compoziția gazelor de ardere înainte și după epurare (CO , CO_2 , NO_x , SO_2 , HCl),
- determinarea concentrației particulelor solide,
- regimul pH-ului în scrubăr, în diferite variante constructive,
- valorile debitelor de lichid de epurare,
- regimul de ardere a gazului natural în focarul experimental, pentru a realiza o cât mai apropiată compoziție a gazelor de ardere comparabilă cu cea de la un incinerator.

Scopul acestor măsurători a constat în:

- a. generarea unor gaze de ardere reprezentative, cu emisii poluante și conținut de oxigen specifice incineratoarelor de deșeuri municipale,
- b. stabilirea corelativă a factorilor ce influențează procesul de reținere a mercurului din gazele de ardere,
- c. studiul diferitelor procedee de reținere a mercurului,
- d. identificarea condițiilor pentru care gradul de reținere a Hg este optim din punct de vedere tehnic și economic,
- e. determinarea aspectelor care pot genera disfuncții în proces.

Preliminar s-au efectuat teste empirice pe un cuptor de incinerare neecologic [59], pentru a determina dacă, în cazul arderii deșeurilor municipale din România, pe grătar cu suport de hidrocarburi, știut fiind faptul că ele au o compoziție inițială diferită de cea a deșeurilor municipale europene, se identifică speciile poluante în gazele de ardere, în special mercurul.

În timpul testelor au fost dozați în instalație utilizând pompa dozatoare poluanții Hg, SO_2 , HCl, pe de o parte pentru a realiza o cât mai apropiată compoziție a gazelor de ardere comparabilă cu cea de la incinerator, iar pe de altă parte pentru a asigura o valoare controlată a pH-ului din lichidul de epurare. Tot cu ajutorul pompei dozatoare a fost recirculat și lichidul de spălare, pulverizat printr-o duză cu diametrul interior de 0,3 mm și utilizând trei canale de dozare pentru apă și un canal pentru dozarea H_2O_2 (apă oxigenată soluție 30 %) [44]. Influența dozării HCl în instalație a fost identificată ca majoră prin faptul că modifică rezultatele referitoare la concentrațiile de mercur. În cazul în care nu s-a dozat HCl, adică pH-ul soluției a fost de circa 6, Hg a fost reținut doar în cantități foarte mici. După introducerea de HCl, pH-ul soluției ajungând la valori de 1 - 1,5, reținerea Hg a fost mai pronunțată, ajungându-se la o eficiență de reținere de peste 80 %, în condițiile în care concentrația în gaze, după epurare, a fost de sub $50 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, adică atât cât prevede legislația de mediu.

Concentrațiile de oxigen s-au situat în jurul valorii de 10 % procente volumice, adică o valoare foarte apropiată de cea optimă realizată în cazul incineratoarelor industriale existente în UE. Experimental s-a determinat și regimul termic optim pentru momentul injectării clorurii de mercur. Astfel, dozarea prin injecție s-a operat astfel încât să se obțină o concentrație de circa $300 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ de gaze de ardere, adică un debit de $1500 \mu\text{g}/\text{h}$, la un debit de 5 m^3 gaze/h.

4.2. Cercetări privind reținerea compușilor de mercur cu cărbune activ

În cazul testelor în care s-a utilizat cărbune activ, s-a constatat că Hg este reținut, indiferent de formă – metalic sau ionic, chiar fără spălare și fără mediu cu pH acid, în proporție de peste 90 - 95 %. Totodată s-au reținut și ceilalți cationi ai metalelor grele. Din bilanțul masic s-a constatat extragerea metalelor și din pereții vaselor și reactoarelor folosite în procesul de epurare, deși acestea au fost confecționate din oțel inoxidabil rezistent la coroziune. Rezistența chimică a acestor oțeluri se referă doar la un reactiv sau altul nu la o acțiune concertată a mai multora, precum HgCl_2 , SO_2 , HCl , CO , etc.

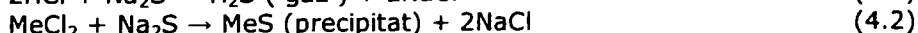
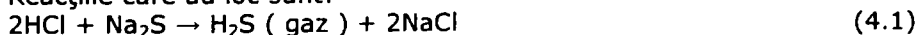
Capacitatea de reținere fizică – adsorbție și / sau absorbție, a compușilor de Hg în cărbunele activ este mare. După zeci de ore de teste, chiar la concentrații mari de poluanți, nu s-a ajuns la saturare. Procedând la spălarea cărbunelui activ s-au regăsit în soluția de spălare, în efluent, o parte din poluanți, restul fiind fixați chimic pe suprafața cărbunelui activ. Au putut fi însă extrași sau dizolvați prin spălare cu soluție puternic acidă. S-a folosit fie HCl soluție 31 % fie H_2SO_4 concentrat).

Dat fiind că, pe de o parte, trebuie să se evite ca depoluând un efluent să fie propagată poluarea spre un alt mediu și pentru că, pe de altă parte, compușii bogați în mercur sunt valoroși, s-a încercat soluționarea modalității de reținere a Hg și în general a metalelor grele din soluția cu care s-a spălat cărbunele activ. Astfel, s-au efectuat teste de eliminare a metalelor grele din soluția de spălare a cărbunelui activ prin următoarele metode:

a) Precipitare cu Na_2S

Prin precipitare cu Na_2S în soluție concentrată, s-a constatat un consum mare de substanță activă și degajarea de H_2S , care este un gaz toxic. Explicația este legată de faptul că, întrucât soluția de neutralizat este puternic acidă, cu pH 1 - 1,5, a rezultat un amestec de sulfuri insolubile ale metalelor grele din care, pentru extracția Hg, este necesar un proces costisitor ce implică un consum mare de reactivi.

Reacțiile care au loc sunt:



unde Me poate fi Hg dar și Fe, Cr, Ni, Mo. Acestea din urmă au fost extrase sau dizolvate din oțelul inoxidabil din care au fost confecționate echipamentele instalației;

b) Folosirea coloanei cu rășină

Trecerea soluției de spălare, încărcată cu cationi ai metalelor grele, printr-o coloană cu rășină schimbătoare de ioni selectivă de tip Purolite S-920, cu o structură macroporoasă stiren-divinil benzenică, pe bază de rășină chelatică cu grupe iminodiacetice este specifică pentru reținerea metalelor grele din efluenții industriali. Nu se rețin Na, Ca din soluția care poate fi slab acidă sau bazică. Prin această metoda cationii metalelor grele au fost reținuți integral, până la epuizarea rășinii schimbătoare de ioni. Regenerarea ei s-a realizat apoi cu H_2SO_4 soluție 4 %. La un pH de 1 - 1,5 a avut loc și o extragere parțială a cationilor din rășină, regenerarea concomitentă cu reținerea cationilor.

Considerând o instalație energetică industrială de incinerare a deșeurilor municipale cu un debit de gaze de ardere de $1.000.000 \text{ m}^3/\text{h}$, la o concentrație de $300 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3_{\text{N}}$ gaze și utilizând pentru reținerea Hg din apele de epurare un filtru echipat cu rășini schimbătoare de ioni Purolite S 920 cu o capacitate de reținere de

520 g Hg/l rășină rezultă că s-ar putea reține circa 300 g Hg/1.000.000 m³N gaze de ardere. Considerând un filtru cu un diametru de 3 m, înălțimea stratului de rășină de 1,2 m, adică un volum de 8,48 m³, înseamnă ca s-ar putea reține 4.240 kg Hg. Echivalent în ore de funcționare a instalație este de $4.240/0,3 = 14.133$ ore. La o medie de 7000 ore de funcționare pe an, înseamnă că epuizarea rășinii s-ar produce în circa 2 ani de funcționare. Luând în calcul un preț al rășinii de circa 5 €/cm³ rășină și un preț al Hg de 20 €/kg rezultă că se poate acoperi ușor costul înlocuirii rășinii, după epuizare, doar prin valorificarea mercurului.

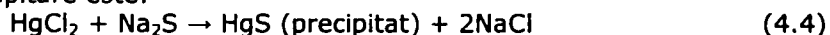
În continuare, din soluția folosită la regenerarea rășinii au fost precipitate metalele grele în mediu alcalin la pH 8,5 - 9, conform reacției:



Excepția a făcut mercurul, care nu precipită și rămâne în soluție. După filtrarea precipitatului adică a hidroxizilor de metale grele, s-au utilizat două metode de separare a Hg din soluție:

- a) prin precipitare cu Na₂S (sulfură sau polisulfură de sodiu), cu consum aproape stoichiometric, mediul fiind deja alcalin și filtrarea HgS sub forma unui precipitat negru ce poate fi procesat metalurgic, pentru extragerea Hg metalic;

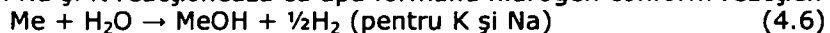
Reacția de precipitare este:



Spălarea necesară pentru eliminarea sărurilor solubile înainte de procesarea metalurgică este preliminară de reacția termică oxidativă:



- b) prin electroliza soluției cu conținut de săruri de Hg de forma HgCl₂ sau HgSO₄, condiții în care are loc depunerea la catodul unei celule de electroliză a Hg metalic. Se cunoaște că acesta este insolubil în mediul alcalin. Reacțiile complexe ce au loc în timpul electrolizei determină în primul rând ca diverși compuși precum Na și K reacționează cu apa formând hidrogen conform reacției:



sau, în al doilea rând, pentru Ca și Mg



Nu se recomandă folosirea focului deschis în zonă deoarece există pericol de aprindere sau explozie. În timpul electrolizei pH-ul soluției se modifică de la caracter alcalin (8,5 - 9) ajungând până la aproape neutru (6,5 - 7). Acest fapt se poate explica prin faptul că din electroliza sărurilor de Hg rezultă și acid care neutralizează o parte din excesul de hidroxid alcalin (NaOH), rezultând săruri care mențin relativ constantă conductivitatea soluției. Dacă s-ar fi procedat la o electroliză în mediu acid, folosind HCl, H₂SO₄ sau HNO₃, a fi avut loc solubilizarea Hg depus în H₂SO₄ și HNO₃, cu formarea de săruri precum HgSO₄, Hg(NO₃)₂, având un efect nedorit.

Când se atinge limita de epuizare a sărurilor de Hg, se ajustează pH-ul soluției ce conține săruri de metale alcaline / alcalino-pământoase, dacă este cazul, la pH 7 - 8,5, prin acidulare sau alcalinizare și se poate deversa la canalizare, apoi se poate procesa o noua șarjă și astfel se poate lucra și în flux continuu, cuva de electroliză fiind construită specific scopului. Verificarea se efectuează introducând în soluția considerată epuizată câteva picături de soluție de Na₂S care reacționează cu ionii de Hg și formează un precipitat negru.

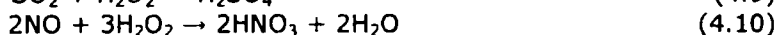
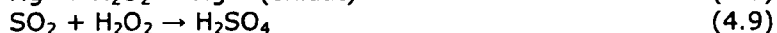
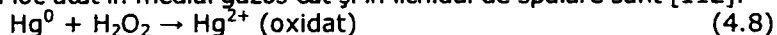
4.3. Cercetări privind reținerea compușilor de mercur folosind inele de tip Raschig

La testele derulate pe instalația de epurare a gazelor de ardere, s-a folosit în scrubare o umplutură de inele de sticlă tip Raschig, cu diametrul $\Phi = 8$ mm,

înălțimea $H = 2$ mm și grosimea de 0,5 mm, în strat de 200 mm, așezate pe o sită metalică situată la 200 mm de baza scrubărilor. S-a ales această soluție pentru a asigura o mai bună difuzie a gazelor în lichidul de spălare. De asemenea, în lichidul de spălare a fost dozată apă oxigenată (H_2O_2) pentru oxidarea Hg^0 și aducerea sa în forma ionică (Hg^{2+}). Simultan cu oxidarea Hg a avut loc și oxidarea SO_2 și a oxizilor de azot (NO_x). Deși Hg a fost introdus sub forma de $HgCl_2$, în mediul reducător din instalația de ardere are loc reducerea acestuia la Hg metalic antrenat în gazele de ardere. A fost utilizat un exces de apă oxigenată deoarece aceasta este instabilă și o bună parte se descompune înainte de a intra în contact cu Hg, neluând în calcul și oxidarea CO la CO_2 .

Efectele oxidante ale H_2O_2 au fost observate și la analiza gazelor de ardere. S-a constatat că o parte din SO_2 și NO_x poate fi și adsorbită în lichidul de spălare a gazelor.

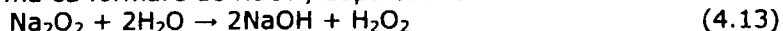
Reacțiile care au loc atât în mediul gazos cât și în lichidul de spălare sunt [112]:



În afara acestor reacții au mai avut loc procese oxidative ale urmelor de hidrocarburi, ca de exemplu metan, prezente în gazele de ardere. Global, reacția este:



Pentru oxidarea chimică puteau fi utilizați și alți peroxizi, de exemplu Na_2O_2 , cu același efect. Ar fi avut loc însă o încărcare suplimentară cu Na^+ a lichidului de spălare și o creștere semnificativă a pH-ului deoarece, în prezența apei are loc o reacție puternic exotermă cu formare de NaOH, după cum urmează:

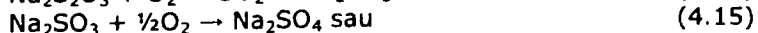
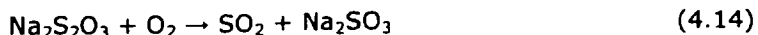


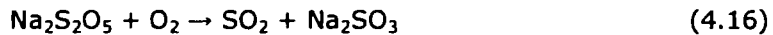
Mercurul este singurul metal lichid care, pe lângă toxicitatea ridicată, ca atare sau compuși solubili, are și proprietatea de a forma amalgam / aliaj la rece cu metale grele ca aurul (Au), argintul (Ag) și cuprul (Cu), de aceea nu se recomandă contactul direct al acestor metale cu Hg sau compuși solubili ai acestuia.

4.4. Experimente legate de generarea oxizilor de sulf

Pentru producerea dioxidului de sulf (SO_2), în vederea dozării sale în instalație, fără a recurge la cheltuieli mai ridicate de procurare a SO_2 îmbuteliat, s-au utilizat următoarele metode:

- tratarea de săruri ca tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$) sau piro-sulfat de sodiu ($Na_2S_2O_5$) cu un acid (HCl) și captarea SO_2 format într-o incintă închisă, unde se introduce dozat acidul peste sare. S-au folosit vase de barbotare cu frită lucrând la o concentrația de 2 - 3 %, prin titrare cu soluție de NaOH în prezența fenolftaleinei ca indicator de viraj. Cantitățile de soluție ce au trebuit dozate în instalație au fost relativ mari ($800 \text{ mg } SO_2/m^3_N \cdot 5 \text{ m}^3_N/h = 4000 \text{ mg/h} = 4 \text{ g/h}$), la o concentrație de SO_2 de 2 % (20 g SO_2/l soluție) rezultă 200 ml soluție SO_2/h , deci cantitate mare, dacă se ține seama și de soluțiile celorlalți poluanți dozați, precum Hg, HCl.
- introducerea sărurilor, în soluții concentrate, favorizând următoarele reacții de descompunere:





Utilizând această din urmă variantă s-a redus cantitatea de apă introdusă în sistem la dozarea poluanților. Temperatura de descompunere termică a tiosulfatului de sodiu și piro-sulfatului de sodiu este sub 200 °C, piro-sulfatul de sodiu începând să se descompună chiar la temperatura mediului ambiant, simțindu-se mirosul puternic, înțepător de dioxid de sulf (SO₂).

S-ar mai fi putut introduce sulf, amestecat în cenușă, dar nu s-a încercat această variantă deoarece a existat riscul colmatării și deci obturarea zonei de injecție în focar datorită temperaturii ridicate de peste 700 °C și tendințele de topire a amestecului cenușă cu sulf, proces ce se mai numește și vitrifiere.

4.5. Experimente legate de reținerea compușilor de mercur în scrubăre

De-a lungul experimentelor au fost testate mai multe tipuri de scrubăre, cu geometrii diferite, cu sau fără materiale de umplutură, de natură diferită, realizând diferiți timpi de rezidență pentru gazele de ardere în interiorul scrubărilor sau al materialului de umplutură. În cele ce urmează vor fi descrise, pe scurt, aceste variante constructive de scrubăre și rezultatele obținute. În principal s-a urmărit determinarea eficienței de reținere (randamentului de depoluare) a diversilor poluanți din gazele de ardere, pentru diferitele metode folosite.

Ca și formulă general valabilă, pentru calculul eficienței de reținere a poluanților, în procesarea rezultatelor s-a folosit:

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{ie}}{C_{in}} \cdot 100 [\%] \quad (4.18)$$

în care: η reprezintă eficiența de reținere a poluanților, în %,

C_{in} reprezintă concentrația poluantului respectiv la intrarea în sistemul de epurare, în $\mu\text{g}/\text{m}^3_{N_2}$, respectiv ppm,

C_{ie} reprezintă concentrația poluantului respectiv la ieșirea din sistemul de epurare, în $\mu\text{g}/\text{m}^3_{N_2}$, respectiv ppm,

Pentru fiecare caz studiat, s-au prezentat tabelar și grafic câte 10 valori medii ale măsurărilor efectuate cu o frecvență de 5 minute, dintr-o perioadă reprezentativă, perioadă în care instalația experimentală a funcționat la parametrii constanți.

4.5.1. Experimente realizate cu un scrubăr de sticlă cu barbotare

Acest scrubăr, prezentat în Figura 3.9, a fost confecționat din sticlă și este caracterizat prin diametrul interior de 105 mm, volumul lichidului de spălare de 1 l, și un timp de staționare a gazelor de ardere de 0,5 s pentru o adâncimea de imersie de 70 mm. Valoarea pH-ului lichidului de epurare a fost menținut în jurul valorii de 1, prin adăugarea, din timp în timp, de soluție de HCl (soluție 32 %).

Folosind acest scrubăr, eficiența de reținere a compușilor de mercur a fost, în medie, de circa 40 %, la un pH = 1 al soluției de barbotare. Această eficiență redusă se poate explica prin faptul că timpul de rezidență a gazelor în lichid a fost foarte scurt, datorită volumului mic al lichidului de epurare raportat la debitul de gaze de ardere, dar și prin lipsa unui contact intim între bulele de gaze și lichid.

Tabelul 4.1. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de sticlă cu barbotare la o temperatură a lichidului de epurare de 52 °C

Nr. crt.	t _{focar.inf} [°C]	t _{focar.sup} [°C]	t _{răctor.in} [°C]	t _{răctor.ie} [°C]	t _{clon.ie} [°C]	t _{lic.epur} [°C]	C _{Hg.in} [μg/m ³ _N]	C _{Hg.ie} [μg/m ³ _N]	Efic. [%]
1	795	451	364	175	78	48	244	150	38,52
2	796	448	366	176	78	50	246	149	39,43
3	792	446	367	176	76	51	249	148	40,56
4	788	449	362	173	80	54	243	149	38,68
5	789	453	360	178	78	55	239	151	36,82
6	793	451	368	181	79	54	238	152	36,13
7	798	450	369	179	82	54	240	155	35,42
8	801	448	367	175	83	54	243	154	36,63
9	798	449	365	174	78	50	242	156	35,54
10	797	452	368	178	79	52	243	154	36,63
Med.	794,7	449,7	365,6	176,5	79,1	52,2	242,7	151,8	37,44

Tabelul 4.1 prezintă valori măsurate pe perioade relevante pentru reținerea mercurului din gazele de ardere folosind scrubărul de sticlă, fără o încălzire suplimentară a acestuia. Temperatura agentului de epurare din interiorul scrubărului a avut o valoare medie de circa 52 °C. S-a încercat și încălzirea soluției de epurare prin dispunerea scrubărului într-un vas termostatat, prevăzut cu o rezistență electrică, dar fără a avea rezultate mult mai bune. Astfel, la o creștere a temperaturii lichidului de epurare cu 10 °C, s-a observat o creștere cu 2 procente a eficienței de reținere a compușilor de mercur.

Tabelul 4.2. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de sticlă cu barbotare la o temperatură a lichidului de epurare de 62 °C

Nr. crt.	t _{focar.inf} [°C]	t _{focar.sup} [°C]	t _{răctor.in} [°C]	t _{răctor.ie} [°C]	t _{clon.ie} [°C]	t _{lic.epur} [°C]	C _{Hg.in} [μg/m ³ _N]	C _{Hg.ie} [μg/m ³ _N]	Efic. [%]
1	805	435	370	170	80	59	243	147	39,51
2	810	440	365	169	79	59	246	144	41,46
3	815	450	369	187	84	62	242	143	40,91
4	803	447	360	203	85	65	244	149	38,93
5	811	459	370	190	90	63	241	146	39,42
6	816	470	377	180	85	62	235	148	37,02
7	804	460	379	177	81	61	237	147	37,97
8	800	478	381	177	81	63	236	142	39,83
9	805	480	375	173	75	64	238	142	40,34
10	809	475	378	179	79	63	240	143	40,42
Med.	807,8	459,4	372,4	180,5	81,9	62,1	240,2	145,1	39,58

Așadar, Tabelul 4.2 prezintă rezultatele măsurătorilor în acest caz, pentru o valoare medie a temperaturii lichidului din scrubăr de circa 62 °C.

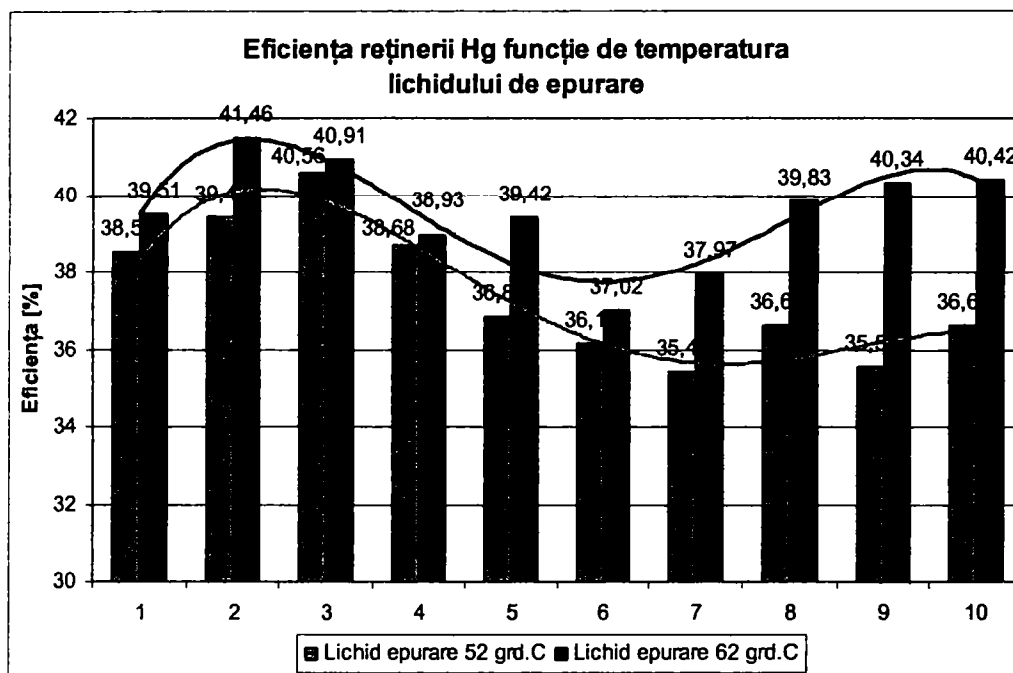


Figura 4.2. Analiza comparativă a eficienței scrubărilor în cele două cazuri: fără încălzire suplimentară, respectiv cu încălzire suplimentară a lichidului de epurare de la 52 °C la 62 °C

În Figura 4.2 se prezintă comparativ eficiența scrubărilor în cele două cazuri: fără încălzire suplimentară, respectiv cu încălzire suplimentară. Creșterea de temperatură a condus la o creștere nesemnificativă a eficienței de reținere a emisiilor de mercur, fapt ce a dus la abandonarea acestui scrubăr și testarea altor modele.

Eficiența scăzută poate fi explicată prin faptul că s-au creat turbulențe foarte mari în interiorul scrubărilor. Viteza gazelor de ardere fiind foarte mare, a determinat antrenarea compuşilor de mercur spre evacuare.

4.5.2. Experimente realizate cu un scrubăr metalic cu barbotare

Acest tip de scrubăr metalic, prezentat în Figura 3.11, a fost confecționat din oțel inoxidabil, având un diametru interior de 197 mm, volumul lichidului de spălare fiind de 6 l și permițând un timp de staționare a gazelor de ardere de 1,95 s și o adâncime de imersie de 115 mm.

Folosind acest scrubăr, eficiența de reținere a compuşilor de mercur a fost, în medie, de circa 50 %, la un pH = 1 al soluției de barbotare și o temperatură de 75 °C. Eficiență redusă se poate explica prin faptul că timpul de rezidență a gazelor în lichid a fost redus. De asemenea, prin lipsa unui contact intim între bulele de gaze și lichid, determinat de faptul că bulele de gaz au avut diametre mari, a influențat această concluzie.

De asemenea, s-a constatat că eficiența a scăzut o dată cu creșterea pH-ului, eficiența maximă obținându-se la un pH = 1 al soluției de barbotare. Creșterea

temperaturii soluției de barbotare a condus la o creștere nesemnificativă a eficienței de reținere a compușilor de mercur.

În Tabelul 4.3 sunt prezentate valorile măsurătorilor efectuate pe perioada experimentală cea mai relevantă. Pentru reținerea mercurului din gazele de ardere s-a folosit scrubărul metalic din inox, fără încălzire suplimentară. Temperatura agentului de epurare din interiorul scrubărului a avut o valoare medie de circa 56 °C.

Tabelul 4.3. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de inox cu barbotare la o temperatură a lichidului de epurare de 56 °C

Nr. crt.	$t_{\text{focar.inf}}$ [°C]	$t_{\text{focar.sup}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.in}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.ie}}$ [°C]	$t_{\text{clon.ie}}$ [°C]	$t_{\text{lic.epur}}$ [°C]	$C_{\text{Hg.in}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	$C_{\text{Hg.ie}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	Efic. [%]
1	863	514	385	189	89	55	261	140	46,36
2	856	513	388	192	86	56	260	142	45,38
3	859	512	382	193	84	56	263	141	46,39
4	862	513	381	186	86	56	259	140	45,95
5	866	512	384	189	89	57	261	140	46,36
6	865	514	385	192	85	56	260	139	46,54
7	861	511	382	193	86	57	258	141	45,35
8	855	512	386	191	84	55	263	143	45,63
9	858	514	388	188	88	57	264	141	46,59
10	860	513	384	187	84	57	262	142	45,80
Med.	860,5	512,8	384,5	190,0	86,1	56,2	261,1	140,9	46,03

Data fiind eficiența scăzută înregistrată prin folosirea acestui scrubăr s-a încercat intensificarea procesului prin încălzirea lichidului de epurare cu ajutorul unei rezistențe electrice dispuse la baza acestuia. De asemenea, scrubărul a fost prevăzută și cu un termostat pentru menținerea constantă a temperaturii.

În Tabelul 4.4 sunt prezentate rezultatele măsurătorilor în acest caz, pentru o valoare medie a temperaturii lichidului din scrubăr de circa 75 °C.

Tabelul 4.4. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de inox cu barbotare la o temperatură a lichidului de epurare de 75 °C

Nr. crt.	$t_{\text{focar.inf}}$ [°C]	$t_{\text{focar.sup}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.in}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.ie}}$ [°C]	$t_{\text{clon.ie}}$ [°C]	$t_{\text{lic.epur}}$ [°C]	$C_{\text{Hg.in}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	$C_{\text{Hg.ie}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	Efic. [%]
1	858	508	389	193	91	73	250	126	49,60
2	858	510	402	204	90	74	250	128	48,80
3	860	512	396	198	88	74	255	123	51,76
4	858	510	401	193	84	74	255	129	49,41
5	860	515	394	190	86	75	253	127	49,80
6	852	514	390	191	87	75	250	123	50,80
7	859	512	390	192	90	75	246	121	50,81
8	856	515	392	192	90	76	244	121	50,41
9	854	513	391	191	90	76	249	125	49,80
10	852	510	393	192	93	76	248	126	49,19
Med.	856,7	511,9	393,8	193,6	88,9	74,8	250,0	124,9	50,04

Încălzirea lichidului de epurare a condus la o creștere cu 4 procente a eficienței de reținere a mercurului din gazele de ardere.

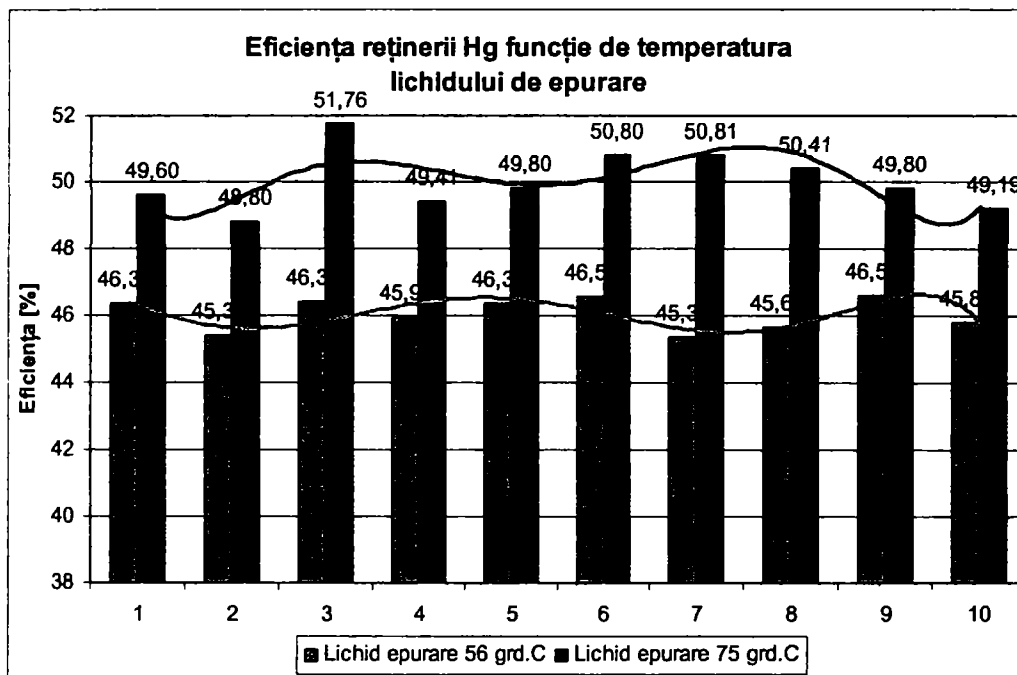


Figura 4.3. Analiza comparativă a eficienței scrubărilor în cele două cazuri: fără încălzire suplimentară, respectiv cu încălzire suplimentară a lichidului de epurare de la 56 °C la 75 °C

În Figura 4.3 sunt prezentate comparativ, pentru cele două cazuri analizate, valorile eficienței de reținere în scrubăr a compușilor de mercur, pentru cele două temperaturi: 56,2 °C, respectiv 74,8 °C. S-au efectuat numeroase teste, reținând în grafic doar zece seturi reprezentative.

Creșterea eficienței de reținere a compușilor de mercur cu o valoare atât de redusă pentru încălzirea lichidului de epurare de la 56,2 °C la 74,8 °C a condus la concluzia că acest scrubăr nu poate asigura un randament al epurării suficient de bun. De aceea s-a ales o altă configurație constructivă pentru scrubăr, cu scopul măririi randamentului de epurare.

4.5.3. Experimente realizate cu un scrubăr metalic cu barbotare, folosind sulf coloidal în suspensie

Folosind același scrubăr metalic cu barbotare, Figura 4.4, dar adăugând 10 g sulf coloidal în lichidul de spălare, eficiența de reținere a compușilor de mercur a fost, în medie, de circa 55 %, la un pH = 1 al soluției de barbotare.

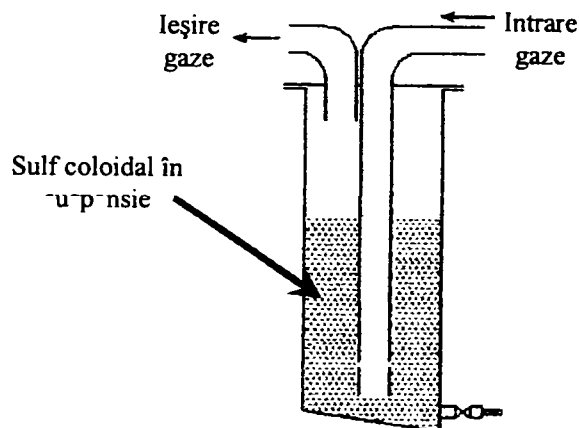


Figura 4.4. Scrubărele metalice cu barbotare a gazelor de ardere, folosind sulf coloidal în suspensie

Acest procedeu a permis creșterea eficienței de reținere datorită faptului că o parte din compușii de mercur se leagă chimic cu sulful, rămânând în soluția de barbotare.

Tabelul 4.5. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărele de inox cu barbotare și lichid de epurare cu sulf coloidal la o temperatură a lichidului de epurare de circa 75 °C

Nr. crt.	$t_{\text{focar.inf}}$ [°C]	$t_{\text{focar.sup}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.in}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.ie}}$ [°C]	$t_{\text{dclon.ie}}$ [°C]	$t_{\text{lic.epur}}$ [°C]	$C_{\text{Hg.in}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	$C_{\text{Hg.ie}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	Efic. [%]
1	836	480	385	190	82	75	236	106	55,08
2	846	484	372	200	83	76	238	107	55,04
3	831	498	373	188	84	75	235	105	55,32
4	836	489	390	187	88	76	237	104	56,12
5	840	506	387	182	92	77	235	105	55,32
6	835	491	381	189	89	75	234	103	55,98
7	833	493	380	190	88	76	233	103	55,79
8	834	504	390	186	84	74	232	104	55,17
9	837	506	391	184	86	77	232	103	55,60
10	836	494	392	192	88	74	237	108	54,43
Med.	836,4	494,5	384,1	188,8	86,4	75,5	234,9	104,8	55,39

În Figura 4.5 sunt prezentate comparativ valorile eficienței de reținere în scrubărele a compușilor de mercur, pentru cele două cazuri analizate caracterizate de folosirea sau nu a sulfului coloidal în lichidul de epurare, în regim izotermic la 75 °C.

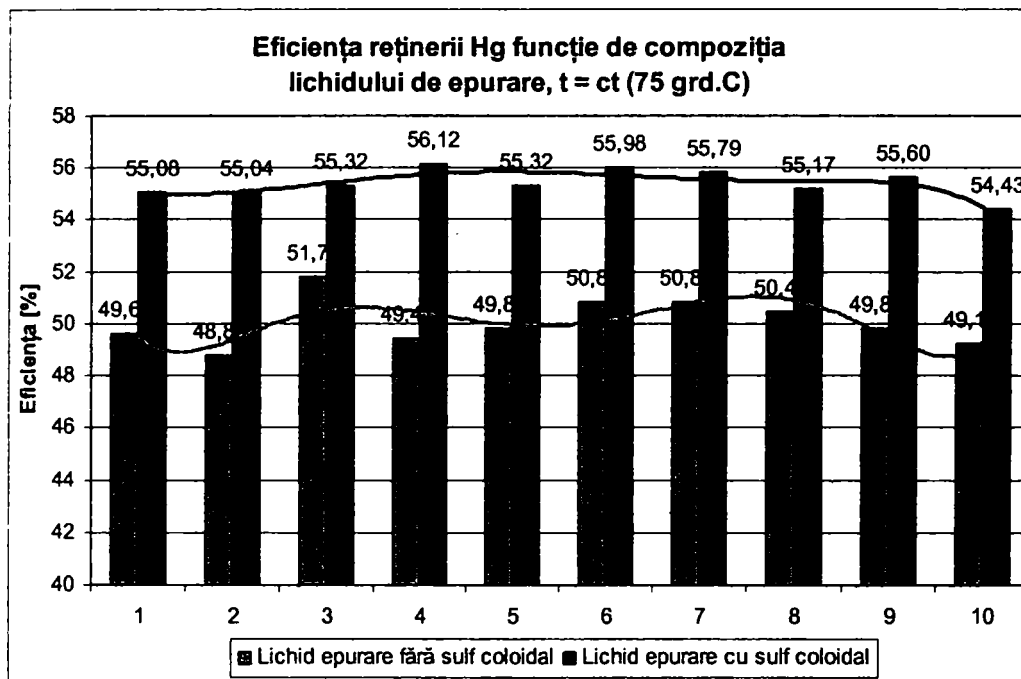


Figura 4.5. Analiza comparativă a eficienței scrubării în cele două cazuri: fără a folosi sulf coloidal, respectiv cu folosirea sulfului coloidal în lichidul de epurare, la o temperatură constantă de 75 °C

Din Tabelul 4.5 și Figura 4.5 se observă că eficiența de reținere a compușilor de mercur a crescut cu circa 5 procente în urma folosirii sulfului coloidal comparativ cu varianta precedentă, pentru care s-a folosit doar apă și acid clorhidric pentru menținerea unui pH acid. Deși s-a obținut o creștere a eficienței de reținere a compușilor de mercur folosind acest scrubăr metallic cu barbotare de până la 55 %, rezultatele nu au fost satisfăcătoare și s-a decis testarea și a altor metode.

4.5.4. Experimente realizate cu un scrubăr metallic cu pulverizare

Scrubărul prezentat în Figura 3.12, este confecționat din inox inoxidabil și este caracterizat printr-un diametru interior de 197 mm, înălțimea de pulverizare 450 mm, timpul de rezidență a gazelor de ardere 7,64 s. Folosind acest scrubăr, eficiența de reținere a compușilor de mercur a fost, în medie, de circa 60 %, la un pH = 1 al soluției de barbotare.

În Tabelul 4.6 sunt prezentate valorile măsurărilor efectuate pentru reținerea compușilor de mercur din gazele de ardere. Scrubărul metallic a fost prevăzut cu o duză ce pulverizează lichidul de epurare. Pentru acest caz s-a folosit doar un amestec de apă și acid clorhidric, având un pH = 1. Gazele de ardere admise tangențial în scrubăr, pe la baza acestuia, sunt spălate în contracurent de către ceața densă produsă de către duză. Eficiența de reținere, a compușilor de mercur, a acestui scrubăr, în condițiile prezentate anterior, a fost destul de scăzută, cu valori medii de circa 52 %.

Tabelul 4.6. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind scrubărul de inox cu pulverizare

Nr. crt.	t _{focar.inf} [°C]	t _{focar.sup} [°C]	t _{răctor.in} [°C]	t _{răctor.ie} [°C]	t _{clon.ie} [°C]	t _{lic.epur} [°C]	C _{Hg.in} [μg/m ³ N]	C _{Hg.ie} [μg/m ³ N]	Efic. [%]
1	855	533	418	214	95	63	242	115	52,48
2	846	530	416	214	96	61	246	118	52,03
3	855	542	421	215	94	61	248	121	51,21
4	845	538	419	214	93	59	246	123	50,00
5	848	539	419	212	93	57	245	116	52,65
6	849	537	417	210	95	63	243	114	53,09
7	852	535	415	208	96	63	240	118	50,83
8	853	532	412	206	93	60	247	116	53,04
9	848	536	414	210	94	61	249	116	53,41
10	847	538	417	215	95	62	246	117	52,44
Med.	849,8	536,0	416,8	211,8	94,4	61,0	245,2	117,4	52,12

Date fiind aceste rezultate modeste obținute, s-au căutat explicații prin cercetări suplimentare. Astfel, s-a ajuns la concluzia că principala cauză a acestora este mercurul metallic, care este un compus al mercurului, insolubil în soluțiile de epurare folosite. Prin urmare, acest compus a trebuit adus într-o formă solubilă, pentru ca să poată fi reținut în lichidul de epurare. Urmărind minimizarea costurilor prin găsirea unor soluții cât mai ieftine, s-a ales folosirea drept agent activ a apei oxigenate (H₂O₂). Aceasta s-a dovedit foarte eficientă pentru oxidarea Hg⁰ la Hg²⁺. Reacția chimică în acest caz este următoarea:



Lichidul pulverizat, la un debit de 1,5 l/h este un amestec de apă, acid clorhidric și apă oxigenată, adică 84 ml/h la o concentrație de 3 mg/ml.

În Tabelul 4.7 sunt prezentate valorile măsurărilor efectuate folosind același scrubăr metallic cu duză de pulverizare și apă oxigenată.

Tabelul 4.7. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur utilizând scrubărul de inox cu pulverizare și folosind adaos de apă oxigenată

Nr. crt.	t _{focar.inf} [°C]	t _{focar.sup} [°C]	t _{răctor.in} [°C]	t _{răctor.ie} [°C]	t _{clon.ie} [°C]	t _{lic.epur} [°C]	C _{Hg.in} [μg/m ³ N]	C _{Hg.ie} [μg/m ³ N]	Efic. [%]
1	832	526	396	206	91	59	261	105	59,77
2	830	524	394	204	92	59	260	104	60,00
3	836	530	400	210	92	59	262	106	59,54
4	832	526	396	206	94	58	260	102	60,77
5	834	528	398	208	93	53	257	106	58,75
6	829	523	393	203	90	56	258	104	59,69
7	828	522	392	202	92	53	259	108	58,30
8	830	524	394	204	93	52	261	106	59,39
9	832	526	396	206	91	54	262	106	59,54
10	835	529	399	209	94	57	262	104	60,31
Med.	831,8	525,8	395,8	205,8	92,2	56,0	260,2	105,1	59,61

În Figura 4.6 sunt prezentate comparativ, pentru cele două cazuri analizate – cu și fără folosirea apei oxigenate – valorile eficienței de reținere în scrubăr a compușilor de mercur.

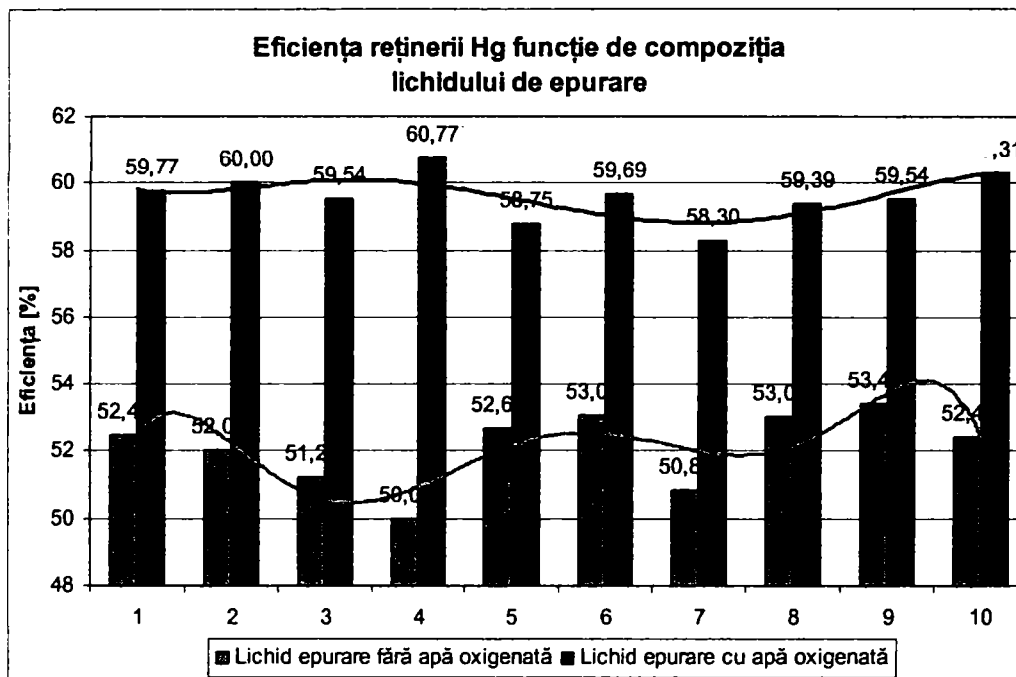


Figura 4.6. Analiza comparativă a eficienței scrubărului în cele două cazuri: fără a folosi adaos de apă oxigenată, respectiv cu folosirea apei oxigenate în lichidul de epurare

În urma acestei comparații între cele două cazuri se trage concluzia că s-a obținut o îmbunătățire a eficienței de reținere a compușilor de mercur în cazul folosirii apei oxigenate, de până la 60 %.

4.5.5. Experimente realizate cu scrubărul metalic cu pulverizare și cărbune activ uscat

Folosind același scrubăr metalic cu pulverizare ca și la punctul 4.5.4, dar punând în interiorul acestuia o coloană de cărbune activ uscat cu înălțimea de 200 mm, situată pe un taler perforat aflat la o distanță de 150 mm de capacul inferior al scrubărului, prezentat în Figura 4.7, eficiența de reținere a compușilor de mercur a fost, în medie, de circa 95 %. Timpul de rezidență a gazelor de ardere în coloana de cărbune activ a fost de 3,39 s.

În Tabelul 4.8 sunt prezentate valorile măsurătorilor efectuate pentru reținerea compușilor de mercur din gazele de ardere folosind scrubărul metalic prevăzut cu o coloană de cărbune activ. Gazele de ardere ce intră în scrubăr tangențial, pe la baza acestuia, trec prin această coloană, cu mediu uscat, unde sunt reținuți compușii de mercur.

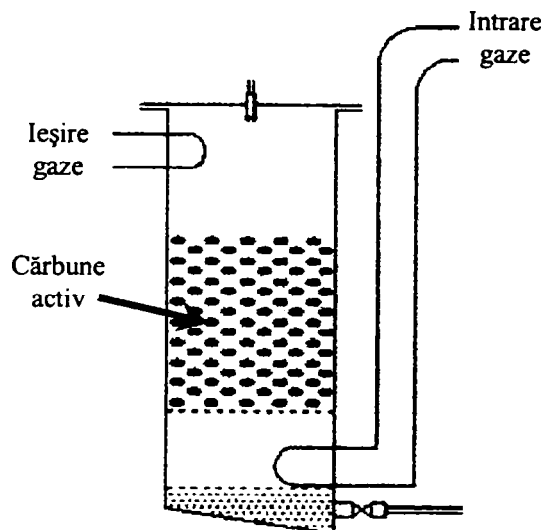


Figura 4.7. Scrubărul metalic cu pulverizare a gazelor de ardere folosind cărbune activ

Eficiența acestui scrubăr, în condițiile prezentate anterior, s-a dovedit destul de ridicată, cu valori medii de circa 95 %.

Tabelul 4.8. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur utilizând scrubărul de inox cu pulverizare prevăzut cu o coloană de cărbune activ

Nr. crt.	$t_{\text{focar.inf}}$ [°C]	$t_{\text{focar.sup}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.in}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.ie}}$ [°C]	$t_{\text{clon.ie}}$ [°C]	$t_{\text{lic.epur}}$ [°C]	$C_{\text{Hg.in}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	$C_{\text{Hg.ie}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	Efic. [%]
1	823	554	421	232	102	0	251	13	94,82
2	834	559	428	243	108	0	250	12	95,20
3	829	551	416	231	101	0	249	11	95,58
4	821	550	415	230	102	0	248	13	94,76
5	828	556	422	237	104	0	249	14	94,38
6	827	557	425	236	104	0	253	12	95,26
7	825	554	421	236	105	0	251	11	95,62
8	822	553	420	233	103	0	249	13	94,78
9	828	559	428	243	107	0	250	11	95,60
10	826	557	429	244	108	0	251	12	95,22
Med.	826,3	555,0	422,5	236,5	104,4	0,0	250,1	12,2	95,12

4.5.6. Experimente realizate cu scrubărul metalic cu pulverizare și cărbune activ umed

Același scrubăr metalic cu pulverizare, cu înălțimea activă de 150 mm, a fost folosit împreună cu coloana de cărbune activ de 6 l cu înălțimea de 200 mm, situată pe un teler perforat aflat la o distanță de 150 mm de capacul inferior al scrubărului (Figura 4.8). Drept lichid de pulverizare s-a utilizat un amestec în debit de 1,5 l/h de apă și 84 ml/h apă de oxigenată, la o concentrație de 3 mg/ml. S-a procedat la o recirculare printr-o coloană de schimbători de ioni, eficiența de reținere a compușilor

de mercur dovedindu-se, în medie, de circa 98 %, la un pH = 1 al soluției de spălare. Timpul de rezidență a gazelor de ardere în coloana de cărbune activ a fost de 3,39 s.

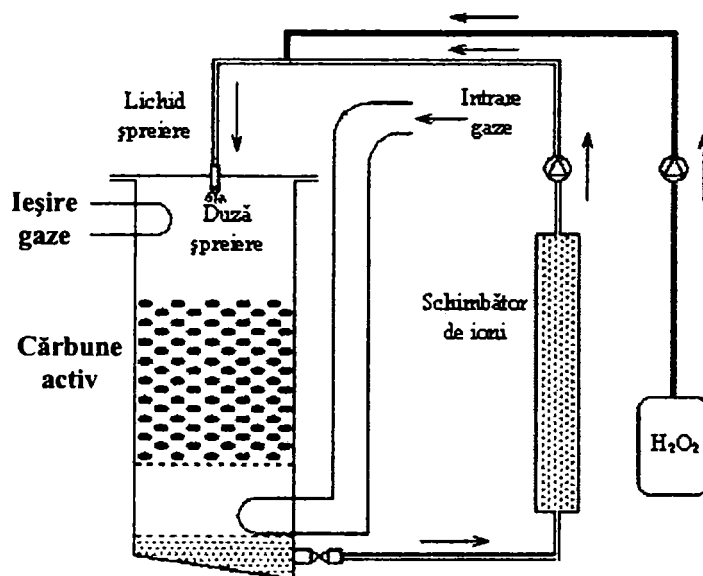


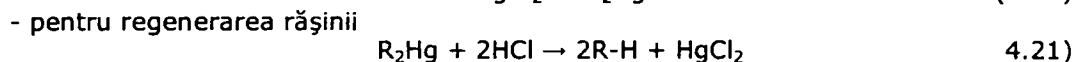
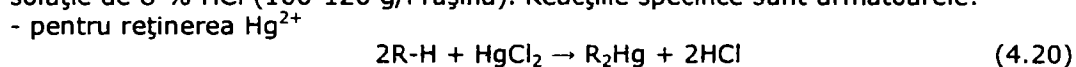
Figura 4.8. Schema constructivă a scrubărilor metalice cu pulverizare a gazelor de ardere

În Tabelul 4.9 sunt prezentate valorile măsurătorilor efectuate pentru reținerea compușilor de mercur din gazele de ardere folosind acest tip de scrubărire metalică, prevăzută cu o coloană de cărbune activ și duza de pulverizare. Gazele de ardere ce intră în scrubărire tangențial, pe la baza acestuia, trec prin această coloană cu mediu umed. Reținerea compușilor de mercur este urmată de străbaterea unei zone cu lichid de epurare pulverizat de către duză.

Tabelul 4.9. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur utilizând scrubărilor de inox cu pulverizare prevăzută cu o coloană de cărbune activ și apă oxigenată în soluția de spălare

Nr. crt.	$t_{\text{focar.inf}}$ [°C]	$t_{\text{focar.sup}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.in}}$ [°C]	$t_{\text{răctor.le}}$ [°C]	$t_{\text{clon.le}}$ [°C]	$t_{\text{lic.epur}}$ [°C]	$C_{\text{Hg.in}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	$C_{\text{Hg.le}}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$]	Efic. [%]
1	864	586	441	219	107	66	253	5	98,02
2	869	584	446	222	111	68	251	7	97,21
3	872	587	442	218	107	64	252	6	97,62
4	873	588	443	219	108	65	249	5	97,99
5	866	581	447	223	114	69	248	7	97,18
6	864	583	443	219	108	65	250	8	96,80
7	862	587	442	221	110	67	249	6	97,59
8	868	583	438	214	105	64	248	5	97,98
9	865	580	439	219	108	65	253	6	97,63
10	862	582	442	218	113	67	251	7	97,21
Med.	866,5	584,1	442,3	219,2	109,1	66,0	250,4	6,2	97,52

Apa oxigenată s-a folosit pentru a oxida Hg^0 la Hg^{2+} , cunoscându-se faptul că numai forma ionică este solubilă și poate fi reținută în soluție. Acest agent de spălare a fost recirculat și filtrat într-o coloană (D 44,5 x 1,5 mm, H 400 mm) de schimbători de ioni (Purolite S 920). Capacitatea acestei rășini de reținere a mercurului este de 90-150 g/l. După saturare, rășina poate fi regenerată cu o soluție de 8 % HCl (100-120 g/l rășină). Reacțiile specifice sunt următoarele:



Din Tabelul 4.9 se observă că valoarea medie a eficienței de reținere a compușilor de mercur este de circa 98 %, fiind o valoare foarte bună.

În Figura 4.9 sunt prezentate comparativ valorile eficienței de reținere în scrubăre a compușilor de mercur, pentru cele două cazuri analizate: cel cu coloana de cărbune activ uscată, fără a pulveriza alt agent de epurare, respectiv cel cu coloana de cărbune activ pulverizată cu lichidul de epurare conținând apă, acid clorhidric pentru asigurarea unui pH = 1 și apă oxigenată.

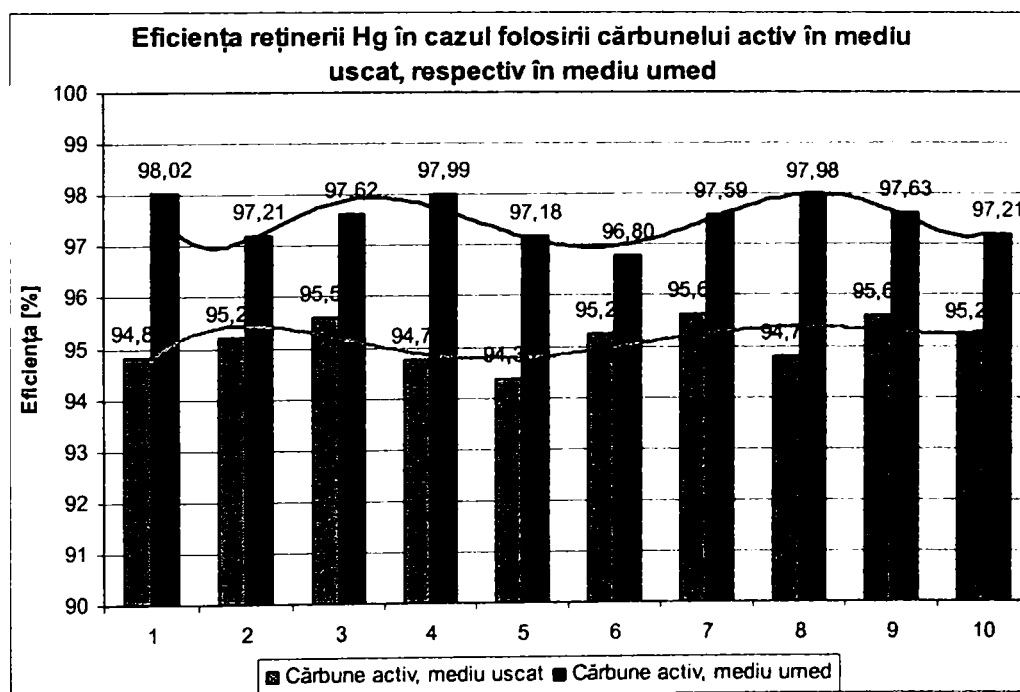


Figura 4.9. Analiza comparativă a eficienței scrubărilor în cele două cazuri: coloana de cărbune activ uscată, respectiv coloana de cărbune activ umedă

După cum se poate observa din Figura 4.9, valoarea eficienței de epurare a crescut în cel de-al doilea caz, ajungându-se la un randament de epurare foarte bun. Deși această soluție tehnică adoptată asigură un randament ridicat de epurare, soluția aleasă este relativ costisitoare și de aceea cercetările au continuat pentru găsirii unei soluții optime, poate nu tot atât de performantă, dar cu costuri mai mici.

4.5.7. Experimente realizate prin folosirea celor două scrubăre metalice înseriate

În idea de a mări eficiența de reținere a compușilor de mercur s-a încercat folosirea combinației celor două scrubăre metalice (cel cu pulverizare și cel cu barbotare). Drept lichid de pulverizare s-a folosit un amestec cu un debit de 1,5 l/h de apă și apă oxigenată (debitul de H_2O_2 a fost de 84 ml/h la o concentrație de 3 mg/ml). Primul scrubăr a fost folosit cu scopul de a transforma compușii metalici ai mercurului în compuși ionici, mai ușor de reținut în mediu acid, umed. Cel de-al doilea a fost destinat pentru a reține în soluția de barbotare acești poluanți.

Cele două scrubăre au fost prevăzute în interior cu câte o coloană de tuburi de sticlă, adică inele tip Raschig, cu înălțimea de 200 mm, situate pe un taler perforat la 150 mm de capacul inferior. Aceste inele de sticlă au fost folosite pentru o mai bună omogenizare a gazelor și un contact cât mai bun între gaze și lichidul de pulverizare / spălare. Timpul de rezidență al gazelor în coloana de inele de sticlă a vasului de barbotare a fost de 3,39 s. Ca lichid de barbotare s-a folosit apă distilată, iar prin adaos de HCl s-a creat un mediu acid ($pH = 1$).

În Figura 4.10 se prezintă o imagine de ansamblu a instalației de epurare a gazelor de ardere, pentru situația celor două scrubăre înseriate.



Figura 4.10. Vedere de ansamblu a instalației de epurare a gazelor de ardere în cazul celor două scrubăre înseriate

Apa oxigenată s-a folosit pentru a oxida Hg^0 (metalic) la Hg^{2+} (ionic), cunoscându-se faptul că forma ionică este solubilă și poate fi reținută în soluție. Și în acest caz, agentul de spălare a fost recirculat și filtrat într-o coloană (D 44,5 x 1,5 mm, H 400 mm) de schimbători de ioni Purolite S 920.

În Figura 4.11 este prezentată schematic combinația celor două scrubăre. Punctele în care au fost efectuate măsurătorile sunt reprezentate în figură prin:

- p.m.1 – zona de intrare a gazelor de ardere în sistemul de epurare,
- p.m.2 – zona intermediară între cele două scrubăre
- p.m.3 – zona de ieșire a gazelor de ardere din sistemul de epurare.

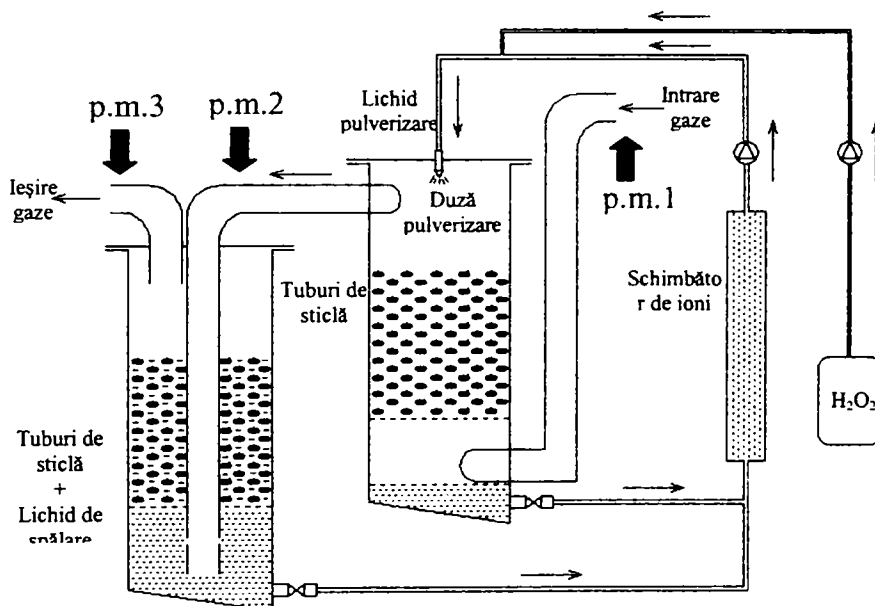


Figura 4.11. Schemă evidențiind combinația celor două scrubăre și folosirea coloanei cu schimbători de ioni

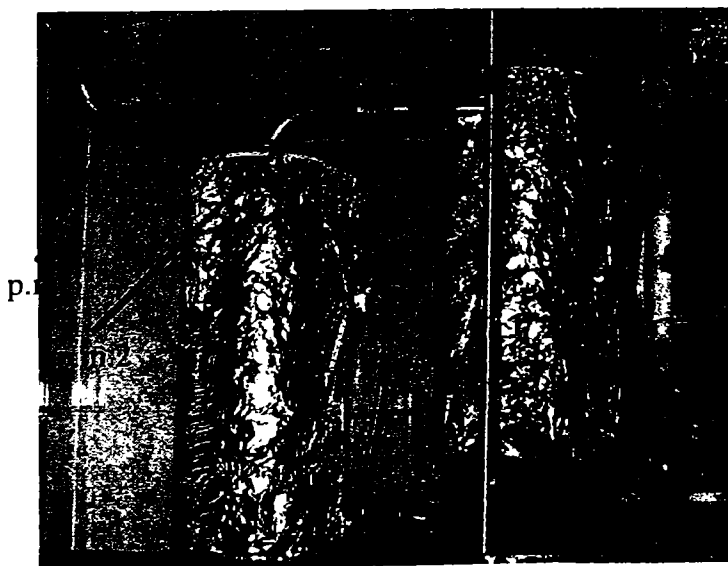


Figura 4.12. Combinația celor două scrubăre înseriate

În Figura 4.12 sunt prezentate în detaliu cele două scrubări înseriate. În această imagine se observă poziționarea celor trei puncte de măsură, figurate și în prezentarea schematică din Figura 4.11. Punctul de măsură p.m.3 este situat în apropierea „punctului terminus” al instalației, sau, altfel spus, este punctul în care gazele de ardere părăsesc instalația, fiind preluate de canalul de evacuare către mediul ambiant.

În Tabelul 4.10 sunt prezentate valorile măsurătorilor efectuate folosind scrubărul metalic cu duză de pulverizare și cel cu barbotare, ambele fiind prevăzute în interior cu câte o coloană de tuburi de sticlă, care asigură un contact mai bun între gazele de ardere și lichidul de epurare.

Tabelul 4.10. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, lichidul de epurare fiind fără apă oxigenată

Nr. crt.	p.m.1 [°C]	p.m.2 [°C]	t _{lic.scr.2} [°C]	p.m.3 [°C]	C _{Hg.in} [μg/m ³ _N]	C _{Hg.le} [μg/m ³ _N]	Eficiența [%]
1	101	48	45	42	254	89	64,96
2	101	52	45	42	255	88	65,49
3	103	53	46	43	256	87	66,02
4	98	50	44	43	256	89	65,23
5	96	50	43	43	254	90	64,57
6	101	48	44	42	259	88	66,02
7	102	49	46	42	261	89	65,90
8	94	46	47	41	258	88	65,89
9	96	48	46	43	254	86	66,14
10	102	51	46	42	252	87	65,48
Media	99,4	49,5	45,2	42,3	255,9	88,1	65,57

Tabelul 4.11 prezintă valorile măsurătorilor efectuate folosind scrubările de inox înseriate, ca și în cazul precedent, dar de această dată s-a folosit adaos de apă oxigenată (84 ml/h la o concentrație de 3 mg/ml) în lichidul ce s-a pulverizat prin duza situată pe capacul superior al primului scrubăr.

Tabelul 4.11. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, lichidul de epurare conținând apă oxigenată

Nr. crt.	p.m.1 [°C]	p.m.2 [°C]	t _{lic.scr.2} [°C]	p.m.3 [°C]	C _{Hg.in} [μg/m ³ _N]	C _{Hg.le} [μg/m ³ _N]	Eficiența [%]
1	106	51	47	44	259	85	67,18
2	104	51	46	44	261	85	67,43
3	106	52	47	42	262	84	67,94
4	109	49	43	42	258	83	67,83
5	107	48	44	43	257	85	66,93
6	104	51	45	42	255	84	67,06
7	106	53	47	45	255	86	66,27
8	105	50	45	43	258	85	67,05
9	103	49	43	42	262	85	67,56
10	106	52	44	42	263	84	68,06
Media	105,6	50,6	45,1	42,9	259,0	84,6	67,33

În Figura 4.13 se prezintă comparativ valorile eficienței de reținere a compușilor de mercur în cazul celor două scrubări de inox înseriate, pentru cele două cazuri analizate – cu și fără adaos de apă oxigenată în lichidul pulverizat prin duza situată pe capacul superior al primului scrubăr.

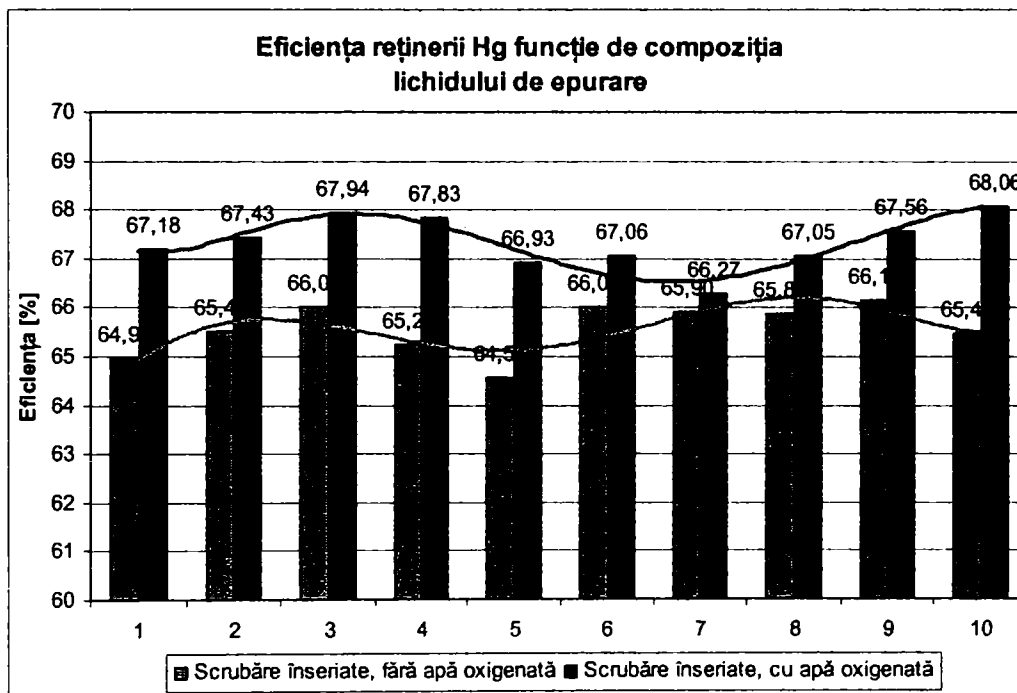


Figura 4.13. Analiza comparativă a eficienței scrubărilor în cele două cazuri: fără a folosi adaos de apă oxigenată, respectiv cu folosirea apei oxigenate în lichidul de epurare

4.5.8. Experimente privind influența temperaturii lichidului de epurare asupra reținerii compușilor de mercur, folosind cele două scrubare înseriate

Pentru a determina influența temperaturii lichidului de epurare din scrubăru cu barbotare asupra eficienței de reținere a compușilor de mercur s-a procedat la reluarea experimentelor. Analiza comparativă, prezentată în cazul anterior, efectuată în cazul celor două scrubare înseriate a fost efectuată fără încălzirea suplimentară a lichidului de epurare. Acesta s-a încălzit și s-a stabilizat la o temperatură de 45 °C, după o perioadă de circa 1,5 ore de funcționare, doar datorită efectului generat de gazelor de ardere fierbinți.

Prin urmare, următoarea serie de teste s-a conceput cu menținerea tuturor parametrilor constanți:

- temperaturile de-a lungul traseului gazelor de ardere,
- concentrațiile de poluanți,
- pH-ul soluției de epurare,
- concentrația apei oxigenate, având debitul de 84 ml/h la o concentrație de 3 mg/ml.

Parametrii enumerați anterior menținându-se constanți, s-a procedat la încălzirea lichidului de epurare din scrubăru cu barbotare prin intermediul unei rezistențe electrice plasată sub scrubăr și legată la un termostat pentru a asigura o temperatură constantă. Astfel, s-au efectuat experimentări la următoarele valori ale temperaturii lichidului de epurare: 60 °C, 70 °C, respectiv 80 °C.

În cadrul acestor teste s-a măsurat separat și concentrația de mercur metallic, pentru fiecare din cele trei puncte de măsură, fiind cunoscut faptul că acesta este foarte greu de reținut în soluția de epurare și că, în cea mai mare măsură, trece spre evacuare.

Măsurarea concentrației și pentru alți poluanți pe lângă cea a mercurului a condus la rezultate foarte bune. Reținerea dioxidului de sulf în acest sistem de epurare s-a dovedit a fi cea mai eficace, ca și efect secundar pozitiv.

4.5.8.1. Experimentări folosind lichid de epurare la o temperatură de 60 °C

Tabelul 4.12 prezintă evoluția parametrilor termodinamici și a concentrației poluanților pentru cele trei puncte de măsură p.m.1, p.m.2 și p.m.3 ale sistemului de epurare prezentat în Figura 4.11. Aceste valori reprezintă medierea valorilor măsurate de-a lungul unui interval lung (mai mult de 7 ore) de funcționare continuă. Se observă scăderea valorilor temperaturii gazelor de ardere pe măsură ce ele traversează cele două scrubăre. De asemenea, s-a putut vedea și ușoară scădere a valorilor concentrației monoxidului de carbon, care atestă faptul că tehnologia acționează și asupra acestei specii.

Tabelul 4.12. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubăre înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 60 °C

Punct de măsură	t _{gaze} [°C]	O ₂ [%]	CO [ppm]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	CO ₂ [%]	Hg _{metalic} [μg/m ³ _N]	Hg _{total} [μg/m ³ _N]
p.m.1	88,71	10,56	8,6	65,6	367	6,46	198	262
p.m.2	79,92	10,33	0,8	58,3	69	6,39	81	198
p.m.3	62,43	10,18	0,7	54,8	12	6,25	67	74

Valoarea pH-ului, atât pentru soluția din scrubărul cu barbotare, cât și cea pulverizată de către duza primului scrubăr, a fost menținută la o valoare cât mai apropiată de 1 prin adaos de HCl.

În Figura 4.14 se prezintă comparativ, pentru cele trei puncte de măsură considerate, valorile concentrațiilor mercurului metallic și suma compușilor de mercur.

Se observă cu ușurință influența adaosului de apă oxigenată, în lichidul pulverizat de către duza cu care este prevăzut primul scrubăr, asupra concentrației mercurului metallic. Valorile scad de la 198 μg/m³_N la 81 μg/m³_N, înregistrându-se o diminuare cu 59,09 %, comparativ cu scăderea mai redusă, aproape nesemnificativă, de la 81 μg/m³_N la 67 μg/m³_N, caz în care reținerea a fost de numai 17,28 %, în cazul celui de-al doilea scrubăr.

Se observă că se produce oxidarea Hg⁰ la Hg²⁺, reacția chimică fiind următoarea:



În cazul Hg_{total}, experimentele au dovedit ușoare abateri. S-a constatat că are loc o reținere mai redusă în primul scrubăr, de la 262 μg/m³_N la 198 μg/m³_N, reținerea fiind de 24,43 %, în timp ce în cel de-al doilea scrubăr are loc o reținere mai accentuată, de la 198 μg/m³_N la 74 μg/m³_N, reținerea fiind de 62,63 %.

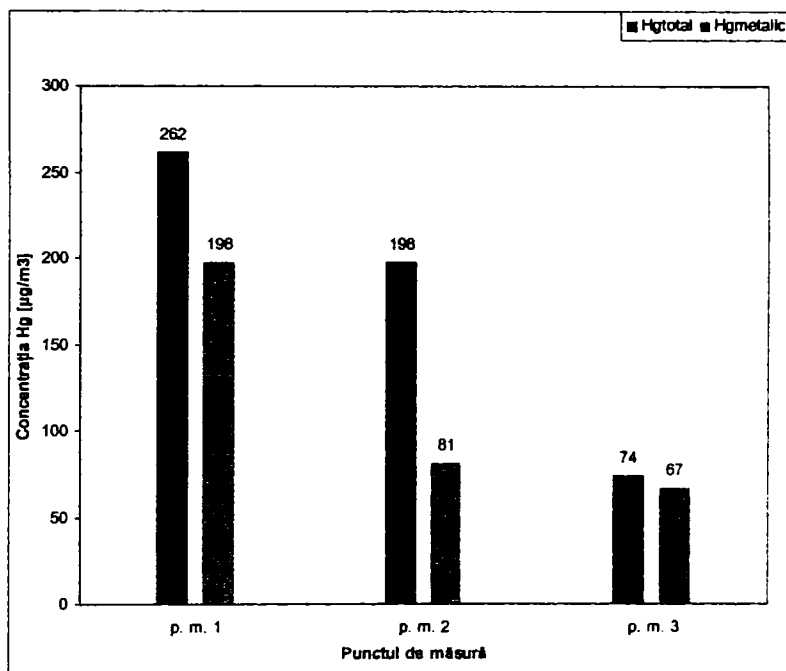


Figura 4.14. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 60 °C a lichidului din scrubăru cu barbotare

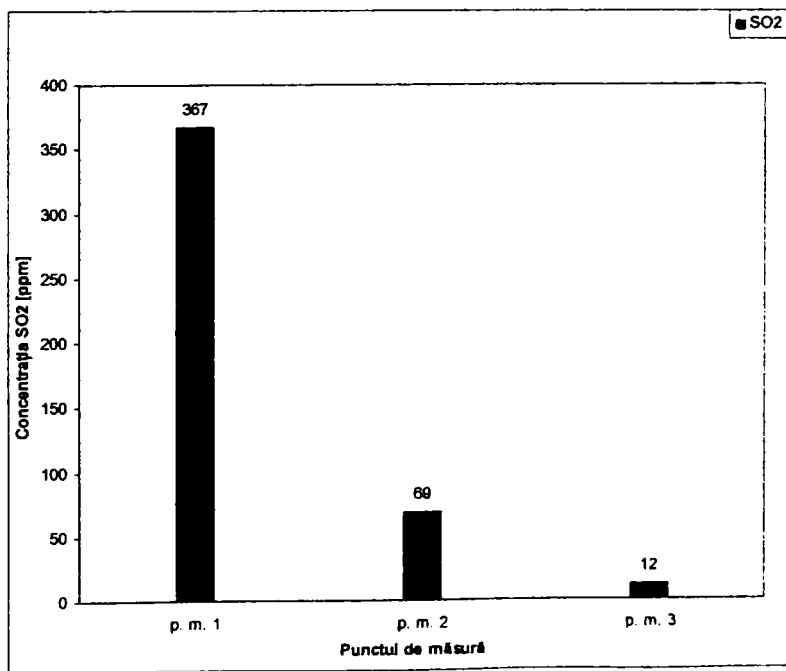


Figura 4.15. Evoluția concentrațiilor de SO₂ în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 60 °C a lichidului din scrubăru cu barbotare

În Figura 4.15 se prezintă comparativ, pentru cele trei puncte de măsură, valorile concentrațiilor pentru oxizii de sulf. În acest caz, eficiența de reținere este aproape aceeași pentru ambele scrubări, înregistrând o valoare de 81,20 % pentru primul scrubăr și 82,61 % pentru cel de-al doilea. Ambele valori sunt foarte bune și dovedesc influența apei oxigenate în cazul reținerii dioxidului de sulf, conform următoarei reacții chimice:



În ansamblul său, tehnologia prezentată, are o eficiența de reținere de 71,76 % pentru compușii de mercur și de 96,73 % pentru oxizii de sulf, după cum reiese și din Tabelul 4.13.

Tabelul 4.13. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, folosind agent de epurare la 60 °C

Eficiența reținerii	Hg _{metallic} [%]	Hg _{total} [%]	SO ₂ [%]
Total	66,16	71,76	96,73
Scrubărul 1	59,09	24,43	81,20
Scrubărul 2	17,28	62,63	82,61

4.5.8.2. Experimentări folosind lichid de epurare la o temperatură de 70 °C

În Tabelul 4.14 se prezintă evoluția parametrilor termodinamici și a poluanților pentru cele trei puncte de măsură p.m.1, p.m.2 și p.m.3 ale sistemului de epurare în cazul încălzirii lichidului de epurare din scrubărul cu barbotare la 70 °C, ceilalți parametri menținându-se constanți. Aceste valori reprezintă medierea valorilor măsurate de-a lungul a mai mult de 8 ore de funcționare continuă.

Tabelul 4.14. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubări înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 70 °C

Punct de măsură	t _{gaze} [°C]	O ₂ [%]	CO [ppm]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	CO ₂ [%]	Hg _{metallic} [μg/m ³ _N]	Hg _{total} [μg/m ³ _N]
p.m.1	89,61	10,41	8,4	66,2	343	6,22	190	250
p.m.2	80,92	10,26	0	51,4	47	6,36	65	180
p.m.3	72,26	10,14	0	55,6	5	6,16	30	32

Valoarea pH-ului, atât pentru soluția din scrubărul cu barbotare, cât și cea pulverizată de către duza primului scrubăr, a fost menținută la o valoare cât mai apropiată de 1, prin adaos de HCl.

Din Figura 4.16 rezultă că, în primul scrubăr concentrația mercurului metalic s-a redus de la 190 μg/m³_N la 65 μg/m³_N, o diminuare cu 65,79 %, comparativ cu scăderea mai redusă, de la 65 μg/m³_N la 30 μg/m³_N, reținerea fiind de 53,85 %, în cazul celui de-al doilea scrubăr.

Pentru Hg_{total}, are loc o reținere mai redusă în primul scrubăr, de la 250 μg/m³_N la 180 μg/m³_N, eficiența fiind de 28,00 %, în timp ce în cel de-al doilea scrubăr are loc o reținere mai accentuată, de la 180 μg/m³_N la 32 μg/m³_N, reținerea fiind de 82,22 %.

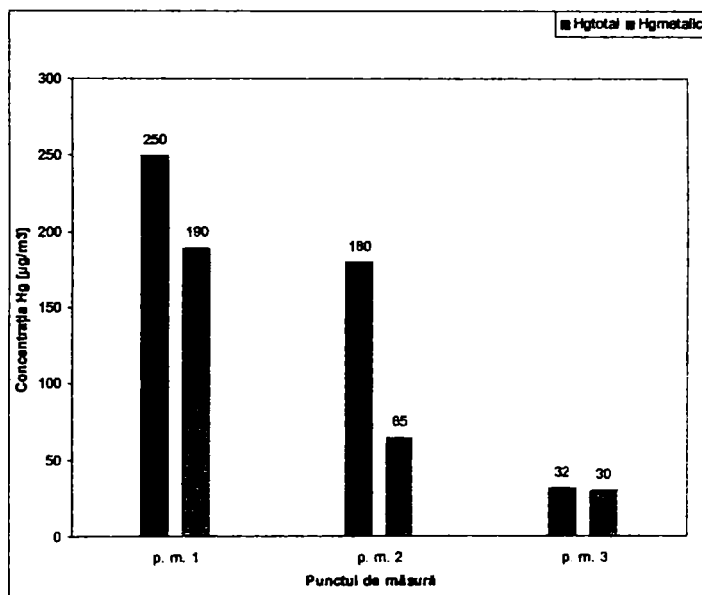


Figura 4.16. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 70 °C a lichidului din scrubărul cu barbotare

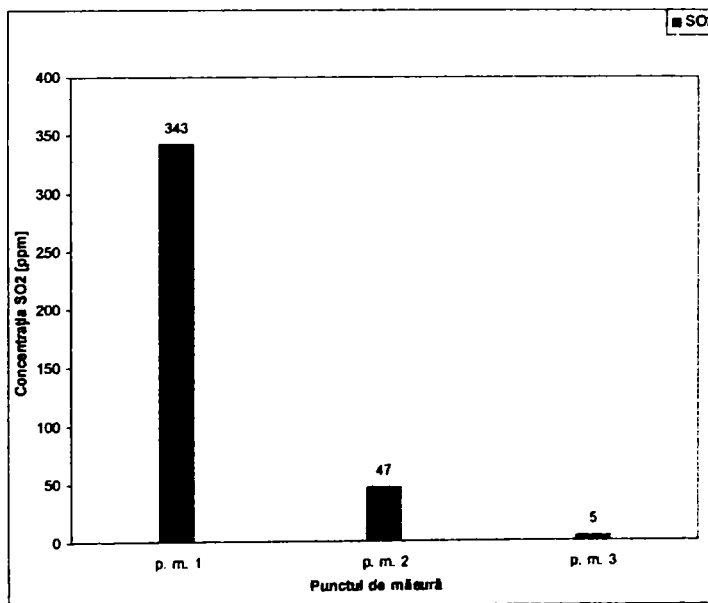


Figura 4.17. Evoluția concentrațiilor de SO₂ în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 70 °C a lichidului din scrubărul cu barbotare

În cazul dioxidului de sulf, așa cum reiese și din Figura 4.17, eficiența de reținere este puțin mai mare în cazul celui de-al doilea scrubăr, cu o valoare de 86,30 % pentru primul scrubăr și 89,36 % pentru cel de-al doilea.

Per ansamblu, eficiența de reținere a fost de 87,20 % pentru compușii de mercur și de 98,54 % pentru oxizii de sulf, după cum reiese și din Tabelul 4.15.

Tabelul 4.15. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, folosind agent de epurare la 70 °C

Eficiența reținerii	Hg _{metalic} [%]	Hg _{total} [%]	SO ₂ [%]
Total	84,21	87,20	98,54
Scrubăru 1	65,79	28,00	86,30
Scrubăru 2	53,85	82,22	89,36

4.5.8.3. Experimentări folosind lichid de epurare la o temperatură de 80 °C

Tabelul 4.16 prezintă evoluția parametrilor termodinamici și a poluanților de-a lungul sistemului de epurare în cazul încălzirii lichidului de epurare din scrubăru cu barbotare la 80 °C, ceilalți parametri menținându-se constanți.

Tabelul 4.16. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubăre înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 80 °C

Punct de măsură	t _{gaze} [°C]	O ₂ [%]	CO [ppm]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	CO ₂ [%]	Hg _{metalic} [μg/m ³ _N]	Hg _{total} [μg/m ³ _N]
p.m.1	89,43	10,48	7,2	68,3	355	6,38	193	258
p.m.2	80,08	10,31	1,3	56,2	58	6,32	68	186
p.m.3	79,37	10,11	0,8	55,9	9	6,31	58	67

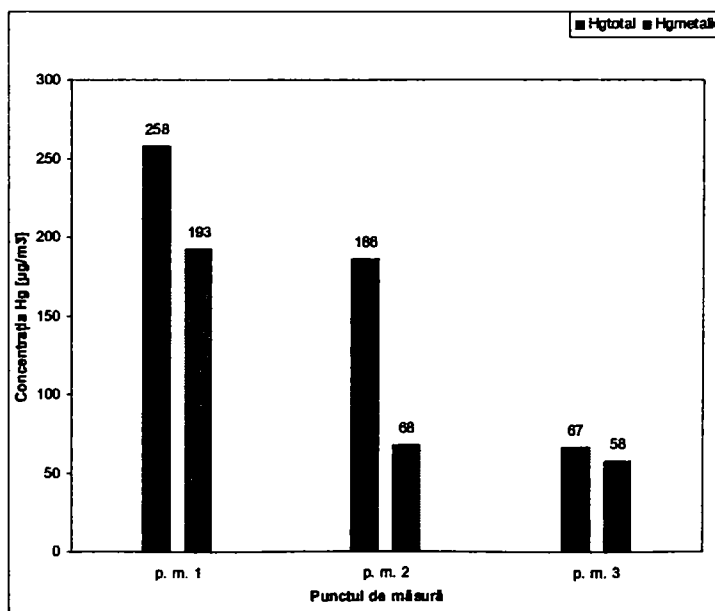


Figura 4.18. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de 80 °C a lichidului din scrubăru cu barbotare

În Figura 4.18 se prezintă comparativ pentru cele trei puncte de măsură, valorile concentrațiilor pentru mercurul metalic și suma compușilor de mercur. După cum se poate observa din Figura 4.18, concentrația mercurului metalic s-a redus de la $193 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ la $68 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ în primul scrubăr, cu o diminuare de 64,77 %, comparativ cu scăderea mai redusă, de la $68 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ la $58 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, în cazul celui de-al doilea scrubăr, unde reținerea a fost de numai 14,71 %.

Pentru Hg_{total} se produce o reținere mai redusă în primul scrubăr, de la $258 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ la $186 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, eficiența fiind de 27,91 %, în timp ce în cel de-al doilea scrubăr are loc o reținere mai accentuată, de la $186 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ la $67 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, reținerea fiind de 63,98 %.

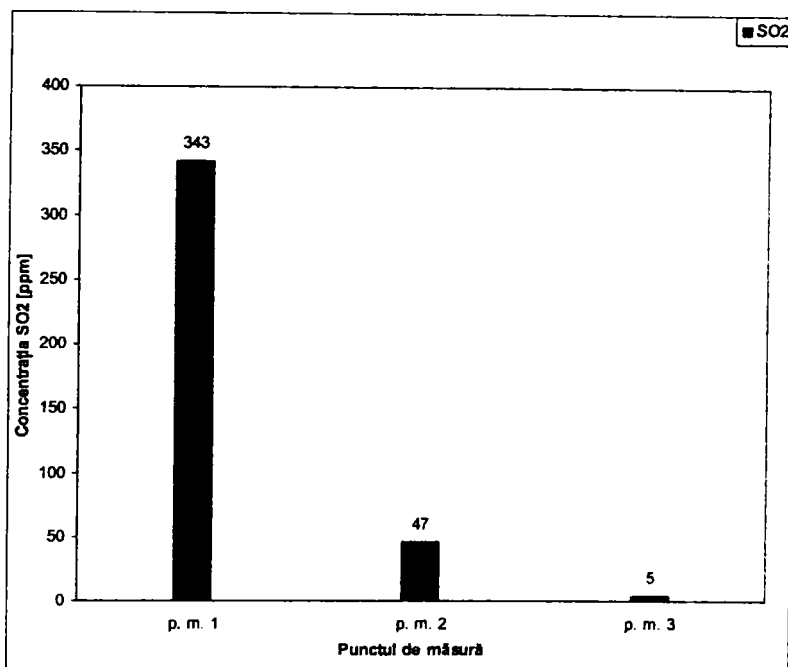


Figura 4.19. Evoluția concentrațiilor de SO_2 în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o temperatură de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a lichidului din scrubărul cu barbotare

În cazul dioxidului de sulf, Figura 4.19, eficiența de reținere înregistrează valori asemănătoare pentru ambele scrubăre, cu o valoare de 83,66 % pentru primul scrubăr, respectiv 84,48 % pentru cel de-al doilea.

Tabelul 4.17. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, folosind agent de epurare la $80 \text{ }^\circ\text{C}$

Eficiența reținerii	$\text{Hg}_{\text{metalic}}$ [%]	Hg_{total} [%]	SO_2 [%]
Total	69,95	74,03	97,46
Scrubărul 1	64,77	27,91	83,66
Scrubărul 2	14,71	63,98	84,48

În ansamblu, eficiența de reținere a fost de 74,03 % pentru compușii de mercur și de 97,46 % pentru oxizii de sulf. Aceste rezultate sunt expuse centralizat în Tabelul 4.17.

Tabelul 4.18. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați funcție de temperatura lichidului de epurare

Eficiența de reținere	Temperatura		
	60 °C	70 °C	80 °C
Hg _{total} [%]	71,76	87,20	74,03
SO ₂ [%]	96,73	98,54	97,46

După cum se poate observa din analiza comparativă, prezentată în Tabelul 4.18, a celor trei cazuri, descrise de cele trei valori ale temperaturii lichidului de epurare din scrubărul cu barbotare de 60 °C, 70 °C, respectiv 80 °C, temperatura optimă de epurare a gazelor de ardere este de 70 °C.

4.5.9. Experimente privind influența concentrației peroxidului de hidrogen asupra reținerii compușilor de mercur, folosind cele două scrubăre înseriate

Un alt parametru ce influențează atât eficiența epurării compușilor de mercur din gazelor de ardere, cât și reducerea costurilor îl reprezintă concentrația apei oxigenate (peroxidului de hidrogen). Așadar, s-a efectuat o serie de teste urmărind influența acestei concentrații asupra reținerii compușilor de mercur în sistemul de epurare.

În toate testele prezentate s-a utilizat ca lichid de pulverizare un amestec de apă, acid clorhidric și apă oxigenată, având un debit de 1,5 l/h. Debitul de apă oxigenată a fost de 84 ml/h la o concentrație de 3 mg/ml. Considerând că această concentrație este puțin în exces, s-a încercat scăderea ei pentru a se demonstra până la ce valoare se pot obține valori acceptabile pentru eficiența de epurare. Astfel, au fost alese pentru a fi testate următoarele valori ale concentrației H₂O₂: 3 mg/ml, 1,5 mg/ml, respectiv 0,5 mg/ml.

4.5.9.1. Experimentări privind reținerii compușilor de mercur folosind lichid de epurare la 70 °C și concentrația H₂O₂ de 1,5 mg/ml

În Tabelul 4.19 se prezintă evoluția parametrilor termodinamici și a concentrațiilor poluanților pentru cele trei puncte de măsură p.m.1, p.m.2 și p.m.3 ale sistemului de epurare în cazul reducerii concentrației apei oxigenate la 1,5 mg/ml, ceilalți parametri menținându-se constanți. Punctele de măsură sunt identificate în figurile 4.11 și 4.12.

Tabelul 4.19. Centralizator al experimentărilor privind reținerii compușilor de mercur folosind cele două scrubăre înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 70 °C și concentrația H₂O₂ de 1,5 mg/ml

Punct de măsură	t _{gaze} [°C]	O ₂ [%]	CO [ppm]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	CO ₂ [%]	Hg _{metallic} [μg/m ³ _N]	Hg _{total} [μg/m ³ _N]
p.m.1	90,04	10,48	6,2	62,5	338	6,08	189	248
p.m.2	81,25	10,32	3,1	61,7	66	5,46	81	186
p.m.3	72,83	10,19	2,4	58,3	9	5,87	36	39

Se observă o ușoară descreștere a valorilor concentrațiilor, pentru speciile CO, NO_x și CO₂, pe măsură ce gazele de ardere trec prin sistemul de epurare. Eficiența cea mai concludentă se înregistrează în cazul SO₂, Hg_{metalic} și Hg_{total}. Asupra acestei concluzii se va reveni în detaliu.

Din Figura 4.20 reiese că, în primul scrubăr concentrația mercurului metalic s-a redus de la 189 μg/m³_N la 81 μg/m³_N. Diminuare cu 57,14 %, este comparativ mai importantă decât în cazul celui de-al doilea scrubăr, când se reține un procent de 55,56 %, de la 81 μg/m³_N la intrarea în scrubăr la 36 μg/m³_N la ieșirea din acesta.

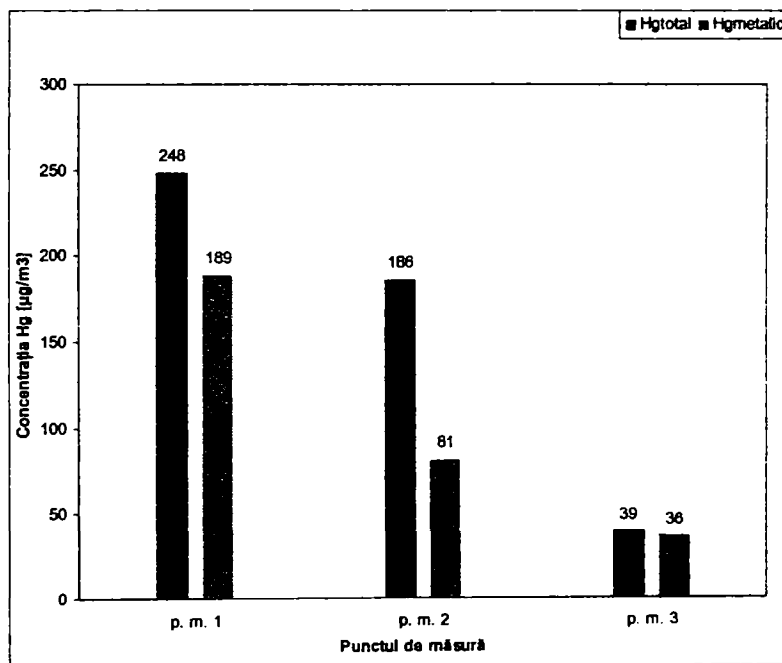


Figura 4.20. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o concentrație H₂O₂ de 1,5 mg/ml

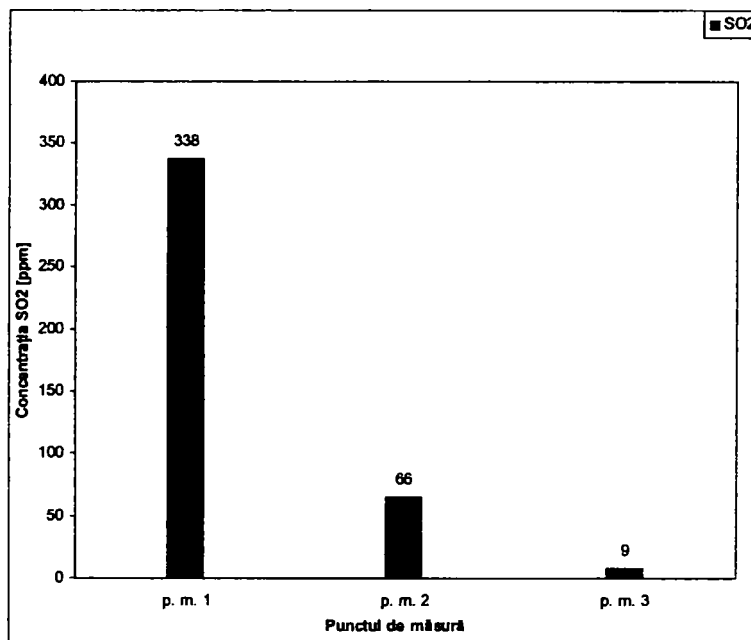
Pentru cazul Hg_{total}, reținerea este mai redusă în primul scrubăr (de la 248 μg/m³_N la 186 μg/m³_N), cu o eficiență de 25,00 %, în timp ce în cel de-al doilea scrubăr are loc o reținere mai accentuată (de la 186 μg/m³_N la 39 μg/m³_N), cu o eficiență de reținere de 79,03 %.

În cazul dioxidului de sulf, în Figura 4.21, se evidențiază eficiența de reținere puțin mai mare în cazul celui de-al doilea scrubăr. Comparativ s-a obținut o valoare a eficienței de reținere de 80,47 % pentru primul scrubăr și de 86,36 % pentru cel de-al doilea.

În ansamblul ei, tehnologia oferă o eficiență de reținere de 84,27 % pentru compușii de mercur și de 97,34 % pentru oxizii de sulf. Aceste concluzii sunt reținute în Tabelul 4.20.

Tabelul 4.20. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, concentrația H_2O_2 fiind de 1,5 mg/ml

Eficiența reținerii	Hg _{metalic} [%]	Hg _{total} [%]	SO ₂ [%]
Total	80,95	84,27	97,34
Scrubăru 1	57,14	25,00	80,47
Scrubăru 2	55,56	79,03	86,36

Figura 4.21. Evoluția concentrațiilor de SO₂ în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o concentrație H_2O_2 de 1,5 mg/ml

4.5.9.2. Experimentări privind reținerea compușilor de mercur folosind lichid de epurare la 70 °C și concentrația H_2O_2 de 0,5 mg/ml

În Tabelul 4.21 se prezintă centralizat parametrii termodinamici și concentrațiile masice ale poluanților pentru cele trei puncte de măsură p.m.1, p.m.2 și p.m.3 ale sistemului de epurare în cazul reducerii concentrației apei oxigenate la 0,5 mg/ml, ceilalți parametri menținându-se constanți.

Tabelul 4.21. Centralizator al experimentărilor privind reținerea compușilor de mercur folosind cele două scrubăre înseriate, temperatura lichidului de epurare fiind de 70 °C și concentrația H_2O_2 de 0,5 mg/ml

Punct de măsură	t _{gaze} [°C]	O ₂ [%]	CO [ppm]	NO _x [ppm]	SO ₂ [ppm]	CO ₂ [%]	Hg _{metalic} [μg/m ³ N]	Hg _{total} [μg/m ³ N]
p.m.1	89,43	10,47	7,9	64,9	345	6,39	186	245
p.m.2	80,64	10,18	4,6	55,7	143	6,11	138	203
p.m.3	71,98	10,12	2,8	56,4	57	5,94	61	65

Aceste valori reprezintă medierea valorilor măsurate de-a lungul a mai mult de 6 ore de funcționare continuă a instalației în regim stabilizat.

În Figura 4.22 se prezintă comparativ, pentru cele trei puncte de măsură, valorile concentrațiilor pentru mercurul metallic (Hg_{metallic}) și suma compușilor de mercur (Hg_{total}).

Concentrația mercurului metallic s-a redus de la $186 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ la $61 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ în primul scrubăr, cu o diminuare de 25,81 %. Comparativ, scăderea s-a dovedit mai accentuată în cazul celui de-al doilea scrubăr, pentru care reținerea s-a realizat în proporție de 55,80 %, de la $138 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ la $61 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$.

În cazul Hg_{total} , reținerea a fost mai redusă în primul scrubăr (de la $245 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ la $203 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$), eficiența fiind de 17,14 %. În cel de-al doilea scrubăr a avut loc o reținere mai accentuată (de la $203 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ la $65 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$), deci s-a atins o eficiență de reținere de 67,98 %.

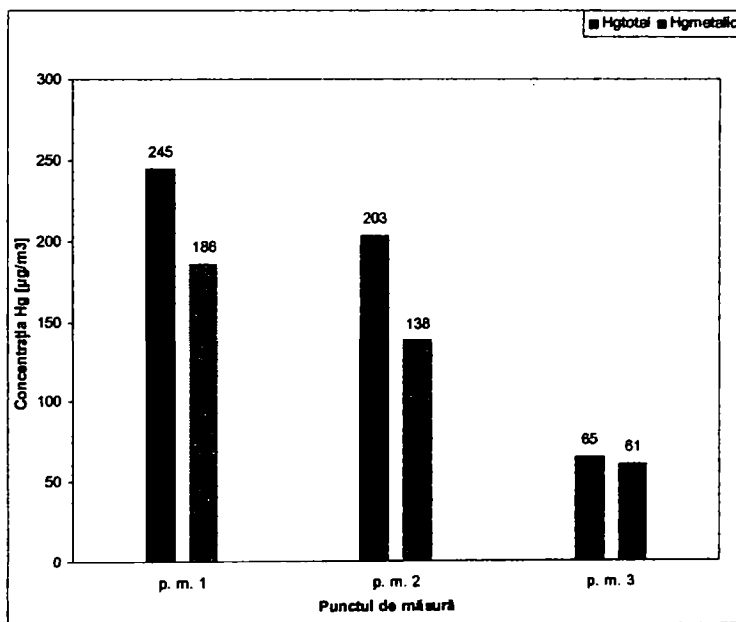


Figura 4.22. Evoluția concentrațiilor de mercur în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o concentrație H_2O_2 de 0,5 mg/ml

În cazul dioxidului de sulf, din Figura 4.23 rezultă că eficiența de reținere înregistrează valori apropiate pentru ambele scrubăre, cu o valoare de 58,55 % pentru primul scrubăr, respectiv 60,14 % pentru cel de-al doilea.

Per ansamblu, eficiența de reținere a fost de 73,47 % pentru compușii de mercur și de 83,48 % pentru oxizii de sulf, după cum reiese și din Tabelul 4.22 recapitulativ.

Tabelul 4.22. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați, concentrația H_2O_2 fiind de 0,5 mg/ml

Eficiența reținerii	Hg_{metallic} [%]	Hg_{total} [%]	SO_2 [%]
Total	67,20	73,47	83,48
Scrubărul 1	25,81	17,14	58,55
Scrubărul 2	55,80	67,98	60,14

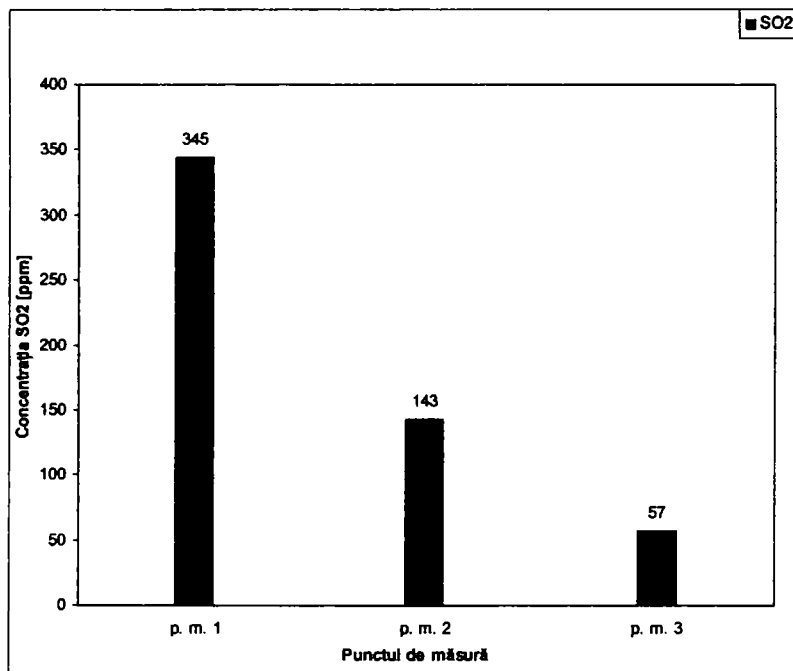


Figura 4.23. Evoluția concentrațiilor de SO₂ în cele trei puncte de măsură ale sistemului de epurare, la o concentrație H₂O₂ de 0,5 mg/ml

Analiza comparativă, prezentată în Tabelul 4.23 pentru cele trei valori ale concentrației H₂O₂ de 3 mg/ml, 1,5 mg/ml, respectiv 0,5 mg/ml, conduce la concluzia că cea mai mare eficiența de epurare se obține pentru o concentrație a H₂O₂ de 3 mg/ml. Ținând cont că în cel de-al doilea caz, pentru o concentrație a H₂O₂ de 1,5 mg/ml, se obțin rezultate satisfăcătoare, apropiate de cele obținute în primul caz, în condițiile în care concentrația H₂O₂ scade la jumătate, s-a considerat că aceasta este cea mai potrivită „rețetă”, atât din punct de vedere tehnic, cât și economic.

Tabelul 4.23. Centralizator al eficienței de reținere a poluanților analizați funcție de concentrația H₂O₂

Eficiența de reținere	Concentrația H ₂ O ₂		
	3 mg/ml	1,5 mg/ml	0,5 mg/ml
Hg _{total} [%]	87,20	84,27	73,47
SO ₂ [%]	98,54	97,34	83,48

Această concluzie a fost ulterior confirmată prin repetarea experimentelor, cu menținerea constantă a parametrilor instalației experimentale în configurația prezentată la punctul 4.5.9.1 și funcționând pe perioada a câtorva zeci de ore.

5. Concluzii generale

5.1. Concluzii privind investigațiile experimentale referitoare la reținerea mercurului din gazele de ardere

Lucrarea prezintă un studiu original privind epurarea gazelor de ardere provenite din incinerarea deșeurilor în general și epurarea emisiilor de mercur din aceleași gaze, ca și caz particular, pe baza unui concept și a unei instalații experimentale construite special. În general s-a studiat procesul arderii deșeurilor și a generării de emisii poluante, dar analiza predominantă s-a concentrat asupra speciei mercur și a compușilor săi.

Tematica specială a acestei teze o constituie stabilirea unei tehnologii eficiente, atât din punct de vedere tehnic cât și economic, de reținere a compușilor de mercur din gazele de ardere provenite din incinerarea deșeurilor menajere.

Originalitatea este conturată prin metodele experimentale complexe folosite și aplicate pe instalația experimentală, prin analizele efectuate, prin studiul corelativ al rezultatelor comparative și prin bogata exemplificare cu date și reprezentări grafice intuitive, atât pentru varianta constructivă, cât și pentru cele numerice.

Cercetarea se evidențiază prin volumul mare de date și abordarea interdisciplinară pentru rezolvarea problemelor. Noutatea izvorăște în primul rând din necesitatea cercetărilor naționale în acest domeniu deficitar. Impunerea respectării legislației românești și europene, satisfacerea dreptului la un mediu curat al populației, aplicarea unui management corect al deșeurilor sunt tot atâtea argumente care scot în evidență necesitatea dezvoltării pe tematica protecției mediului, implicit a calității valorificării energetice curate a deșeurilor.

Parcursul literaturii de specialitate reprezentative a permis găsirea celor mai performante soluții pentru problema abordată. Proiectarea și realizarea instalației de producere a gazelor de ardere și a diferitelor soluții constructive a capacitat un mare volum de muncă. Instalația corespunde scopului cercetării, în sensul că generează aceste gaze cât mai aproape de compoziția celor produse de un incinerator industrial de deșeuri menajere.

Atât instalația de producere și epurare a gazelor de ardere cât și încercările experimentale au fost realizate în cadrul Laboratorului de Analize de Combustibili și Investigații Ecologice al Catedrei de Termotehnică, Mașini Termice și Autovehicule Rutiere, Universitatea Politehnică Timișoara. Cercetarea a evoluat în timp, pe parcursul documentării și dezvoltării ei, în special în cadrul consorțiului european al programului UPSWING sau al specializărilor, respectiv participării la reuniuni științifice naționale și internaționale [15].

Valoarea autentică a lucrării este legată de dezvoltarea unei metodologii de epurare a gazelor de ardere, provenite din incinerarea deșeurilor, în general și în particular pentru reducerea emisiilor de mercur, fără a avea un model clar de urmat oferit de literatura de specialitate națională sau internațională, în afară de indicațiile legislative și posibilitățile oferite de documentarea creativă.

Ca și concluzie majoră desprinsă din cercetarea experimentală se demonstrează că se poate aplica o tehnologie puțin costisitoare pentru reținerea compușilor de mercur din gazele de ardere. Nu se folosesc reactivi scumpi, ci doar spălarea gazelor într-un amestec de apă și acid clorhidric, pentru menținerea unui pH acid. În prealabil, gazele de ardere au fost tratate prin pulverizarea unui amestec de apă și apă oxigenată pentru a transforma mercurul metallic în mercur ionic, forma solubilă ce poate fi preluată în soluția de spălare.

Lucrarea prezintă rezultatele experimentelor efectuate pe mai multe tipuri constructive de scrubare realizate și testate în scopul epurării gazelor:

- scrubăr confecționat din sticlă, funcționând prin barbotarea gazelor de ardere în lichidul de epurare,
- scrubăr confecționat din oțel inoxidabil, caracterizat de barbotarea gazelor de ardere în lichidul de epurare,
- scrubăr confecționat din oțel inoxidabil, prevăzut cu duză de pulverizare a gazelor de ardere.

Scrubările au avut nu numai forme și principii constructive diferite, dar și materiale diferite, pentru a permite analiza critică comparativă a rezultatelor.

S-a încercat și folosirea cărbunelui activ pentru reținerea mercurului din gazele de ardere, cu rezultate foarte bune, dar această metodă nu a fost intens testată, deoarece este mai costisitoare și generează un produs secundar periculos pentru mediul ambiant sub forma rezidului de cărbune activ încărcat cu compuși de mercur, care, la rândul său necesită curățire suplimentară.

Cercetarea a urmat dezvoltarea pe o tehnologie ieftină, epurarea gazelor realizându-se folosind doar apă, acid clorhidric și apă oxigenată. Echipamentele dezvoltate în cadrul acestor cercetări au fost, sunt și vor fi utilizate și pe viitor atât în procesul didactic cât și în activități de cercetare.

5.1.1. Experimente privind determinarea influenței metodei de epurare

Pentru a contura o mai bună imagine asupra procesului de epurare a gazelor de ardere produse de instalația de laborator, în Figura 5.1 se prezintă, comparativ, rezultatele măsurătorilor realizate pe diferite tipuri constructive de scrubare, dar și de temperatura de proces și concentrația substanței active. Eficiența de reținere a compușilor de mercur în variază astfel:

- a) în cazul scrubărului cu barbotare a gazelor, confecționat din sticlă;
Eficiența este destul de modestă, cu valori medii de 37,44 %, fără o încălzire suplimentară a lichidului de epurare, respectiv 39,58 %, în cazul încălzirii suplimentare de la 52 °C cu circa 10 °C.
- b) în cazul scrubărului cu barbotare a gazelor, confecționat din oțel inoxidabil;
Eficiența este puțin mai ridicată decât în cazul precedent, cu valori medii de 46,03 %, fără o încălzire suplimentară a lichidului de epurare, respectiv 50,04 % în cazul încălzirii suplimentare de la 56 °C la 75 °C.
- c) pentru aceleași condiții ca și în cazul scrubărului cu barbotare a gazelor, confecționat din oțel inoxidabil, dar folosind sulf coloidal în lichidul de epurare;
Eficiența procesului de epurare s-a îmbunătățit, ajungând la o valoare medie de 55,39 %.
- d) în cazul scrubărului prevăzut cu duză de pulverizare a gazelor de ardere, confecționat din oțel inoxidabil;

S-au înregistrat valori medii ale eficienței de 52,11 % fără a introduce substanță activă în lichidului pulverizat, respectiv 59,61 % în cazul în când s-a folosit apă oxigenată.

e) în cazul folosirii unei coloane de cărbune activ;

Această soluție permite ca fără a pulveriza lichid de epurare în interiorul scrubărilor prezentat anterior, să se obțină o creștere importantă a eficienței de reținere a compușilor de mercur din gazele de ardere, înregistrând o valoare medie de 95,12 %. În cazul când această coloană de cărbune activ a fost pulverizată cu un amestec de apă și apă oxigenată eficiența de reținere a crescut, înregistrând o valoare medie de 97,52 %.

f) în cazul folosirii celor două scrubări metalice înseriate, cu duză de pulverizare și cu barbotare;

Eficiența de reținere s-a îmbunătățit, înregistrându-se o valoare medie de 65,57 %. În cazul folosirii apei oxigenate în lichidul de pulverizare, eficiența a fost și mai mare, înregistrându-se o valoare medie de 67,33 %.

g) cazul celor două scrubări metalice înseriate;

Soluția optimă s-a atins pentru temperatura lichidului de epurare de 70 °C, și o concentrație a apei oxigenate de 1,5 mg/ml. În acest caz, eficienței de reținere a compușilor de mercur din gazele de ardere a înregistrat o valoare medie de 84,27 %.

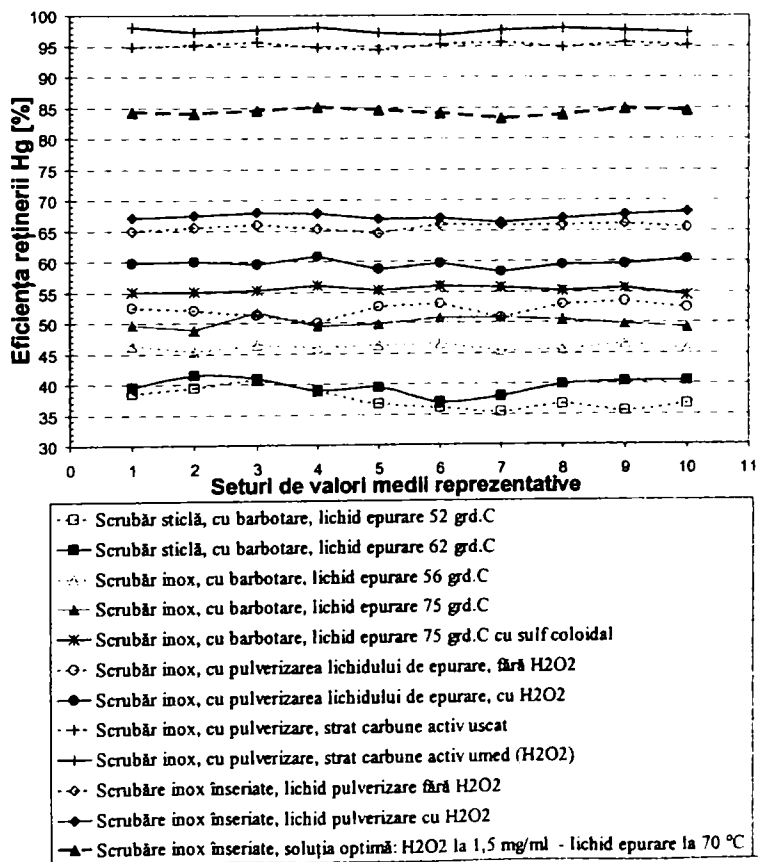


Figura 5.1. Analiză comparativă a eficienței de reținere a compușilor de mercur din gazele de ardere funcție de metoda utilizată, temperatura de proces și concentrația substanței activ

În cele prezentate anterior, cea mai bună soluție a fost aceea în care s-a folosit epurarea cu cărbune activ, dar aceasta a fost considerată o soluție relativ costisitoare și de aceea, au fost reluate experimentele în vederea obținerii unei eficiențe acceptabile în condițiile unor costuri mai reduse. Pe măsură ce au avansat cercetările cu privire la reținerea compușilor de mercur s-a constatat că tehnologia oferă rezultate bune și în cazul reținerii dioxidului de sulf din gazele de ardere. Acest fapt a dus și la urmărirea acestui poluant în sistemul de epurare.

Cele două scrubare metalice înseriate, ale căror rezultate au fost prezentate la punctul f), împreună cu folosirea apei oxigenate în amestecul de pulverizare pentru trecerea mercurului metallic la o formă ionică, solubilă în lichidul de epurare, au prezentat un interes ridicat pentru continuarea cercetărilor. Așadar, plecând de la acest caz, a fost studiată influența temperaturii lichidului de epurare din scrubărul cu barbotare, precum și influența concentrației apei oxigenate asupra eficienței de reținere a compușilor de mercur, ceilalți parametri fiind menținuți constanți.

5.1.2. Experimente privind influența temperaturii în procesul de reținere

În Figura 5.2. este prezentată o analiză comparativă a eficienței reținerii compușilor de mercur în funcție de temperatura lichidului de epurare din scrubărul cu barbotare. Se observă că eficiența maximă de reținere se înregistrează pentru temperatura de 70 °C a lichidului.

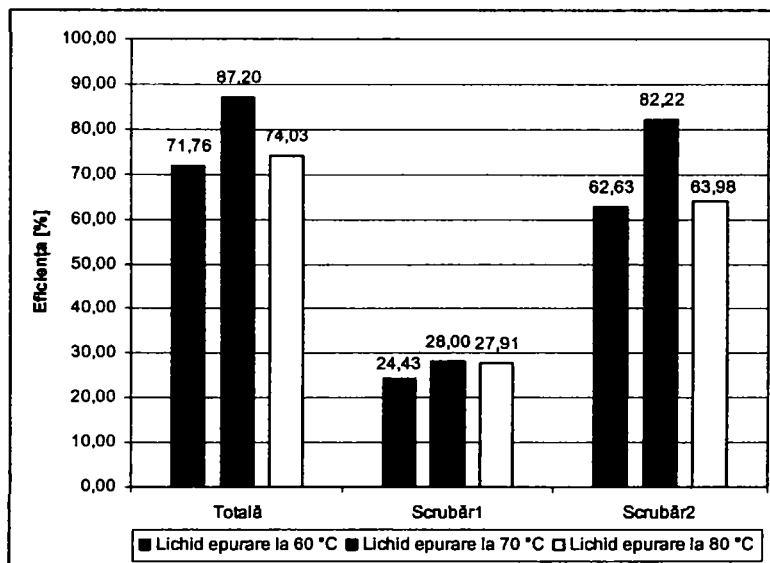


Figura 5.2. Analiza comparativă a eficienței reținerii compușilor de mercur în funcție de temperatura lichidului de epurare

Aceeași comparație pentru cazul eficienței de reținere a dioxidului de sulf din gazele de ardere este prezentată în Figura 5.3 și conduce la aceleași concluzii, și anume că, eficiența maximă de reținere se înregistrează tot pentru temperatura de 70 °C a lichidului de epurare.

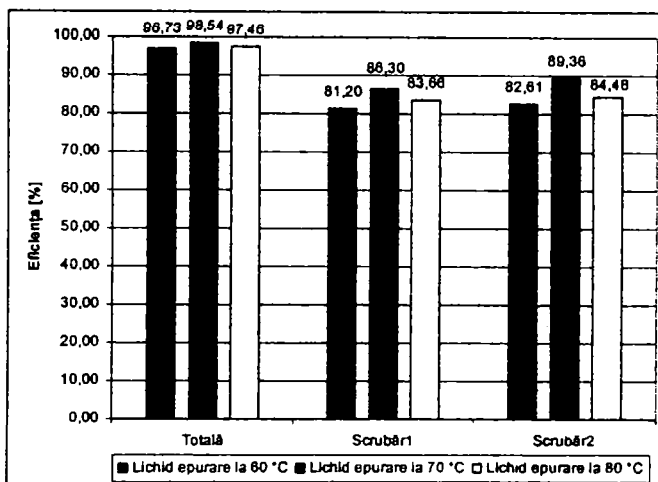


Figura 5.3. Analiza comparativă a eficienței reținerii dioxidului de sulf în funcție de temperatura lichidului de epurare

Din cele două analize comparative prezentate în Figura 5.2 și Figura 5.3 se evidențiază faptul că temperatura optimă a lichidului de epurare a gazelor de ardere este de 70 °C. Această concluzie se verifică și prin alte cercetări [112].

5.1.3. Experimente privind influența concentrației apei oxigenate în proces

Figura 5.4. prezintă o analiză comparativă a eficienței reținerii compușilor de mercur, în funcție de concentrația apei oxigenate folosite în lichidul de amestec folosit pentru pulverizarea gazelor în primul scrubăr. Eficiența maximă de reținere se înregistrează pentru o concentrație de 3 mg/ml, dar și cazul folosirii soluției în concentrație de 1,5 mg/ml oferă rezultate bune.

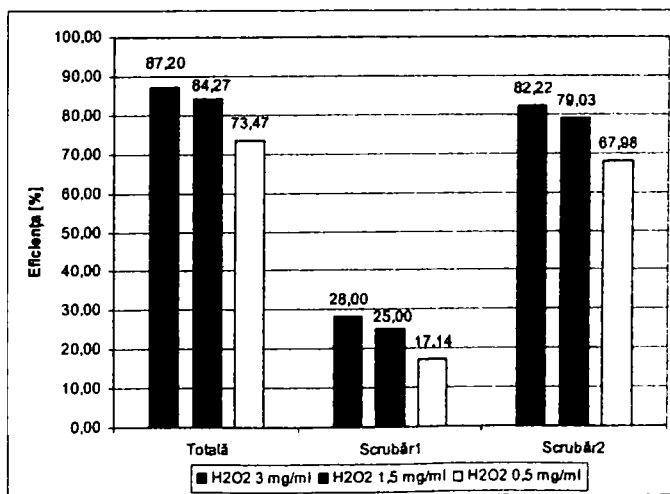


Figura 5.4. Analiza comparativă a eficienței reținerii compușilor de mercur în funcție de concentrația apei oxigenate

Analiză comparativă în cazul eficienței de reținere a dioxidului de sulf din gazele de ardere este prezentată în Figura 5.5. Concluzia este similară celei prezentate anterior, pentru cazul reținerii Hg. Eficiența maximă de reținere se înregistrează pentru concentrația de 3 mg/ml, dar valori apropiate prezintă și concentrația de 1,5 mg/ml.

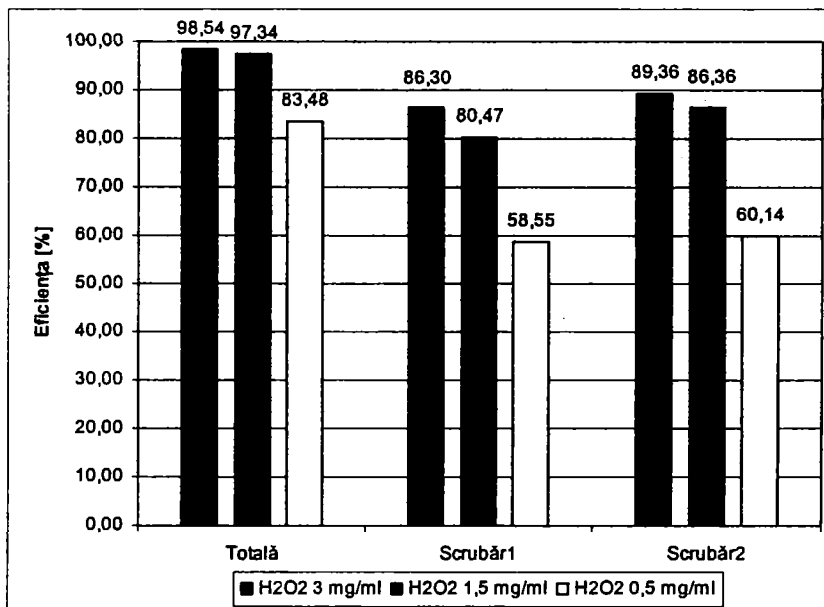


Figura 5.5. Analiza comparativă a eficienței reținerii dioxidului de sulf în funcție de concentrația apei oxigenate

Din analizele comparative prezentate în Figura 5.4 și Figura 5.5 se evidențiază faptul că eficiența maximă de reținere simultană a celor doi poluanți se obține în cazul folosirii apei oxigenate cu o concentrație 3 mg/ml. Ținând cont de faptul că la o reducere la jumătate a acestei concentrații se obțin rezultate apropiate, se trage concluzia, logică, că metodologia ce oferă cele mai bune rezultate, fiind și cea mai puțin costisitoare este următoarea:

1. folosirea în cel de-al doilea scrubăr, cel cu barbotare, a unui lichid de epurare la temperatura de 70 °C,
2. utilizarea unui lichid de pulverizare pe bază de apă oxigenată, la o concentrație de 1,5 mg/ml.

Pentru această situație, în Figura 5.6 sunt prezentate rezultatele măsurătorilor concentrațiilor tuturor poluanților și a temperaturii în cele trei puncte ale sistemului de epurare.

Această reprezentare oferă o imagine clară de ansamblu, prezentând o evoluție calitativă și nu numai cantitativă a performanțelor acestui sistem de epurare a gazelor de ardere „provenite” din incinerarea deșeurilor menajere. Toate aceste argumente susțin concluzia că metodologia descrisă în această lucrare este o soluție eficientă ce rezolvă problema epurării gazelor de ardere într-o manieră simplă și destul de puțin costisitoare, cu accent pus pe eliminarea mercurului și a compușilor săi.

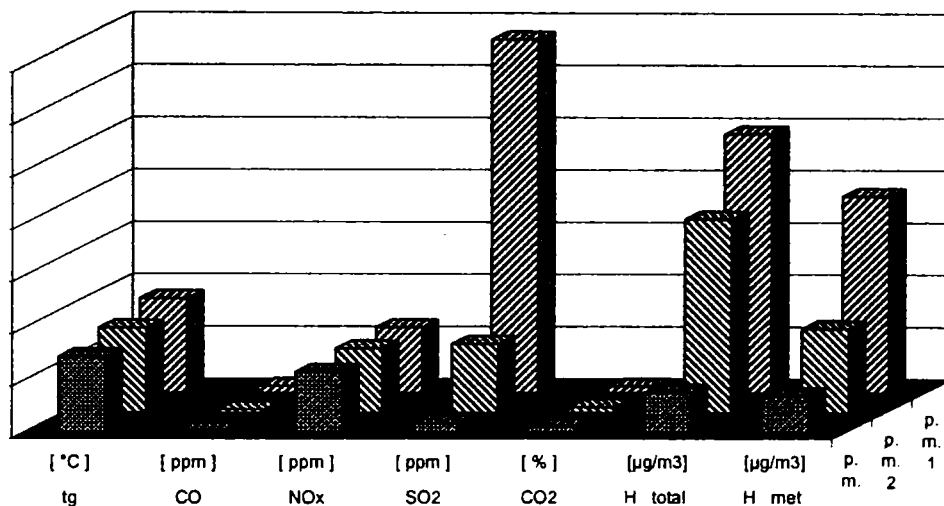


Figura 5.6. Evoluția calitativă a temperaturii și a concentrației poluanților din gazele de ardere în sistemul de epurare

5.2. Concluzii privind contribuțiile personale

În tematica studiată se subliniază următoarele contribuții ale autorului:

5.2.1. Contribuții teoretice

1. Parcurgerea literaturi de specialitate, cu precădere prin intermediul bibliotecilor a două mari centre de cercetare: „Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen” – Institutul de Tehnologie de Proces și Centrale Termice – Universitatea din Stuttgart, Germania, precum și „Forschungszentrum Karlsruhe” – Centrul de Cercetare Karlsruhe, Germania, ce a permis sistematizarea stadiului actual al cunoașterii în domeniu, în cadrul echipei de cercetare a Laboratorului de Combustibili și Investigații Ecologice, al Facultății de Mecanică din Timișoara;
2. Stabilirea concentrațiilor poluanților specifici generați de incineratoarele din România funcționând pe deșeu municipal solid;
3. Abordarea interdisciplinară a cercetării, prin preluarea de metode de lucru specifice din domeniul mecanic, chimic și al prelucrării datelor;
4. Studiul corelativ al rezultatelor și interpretarea lor funcție de diverși parametri și factori perturbatori.

5.2.2. Contribuții experimentale

1. Aplicarea conceptului UPWING în concepția instalației experimentale;
2. Realizarea instalației de laborator pentru studiul epurării gazelor de ardere provenite din incinerarea deșeurilor;
3. Perfecționarea sistemului de dozare a poluanților pentru formarea gazelor de ardere cu concentrații impuse;

4. Eliminarea instabilităților de funcționare datorate disfuncțiilor inerente introduse de instalație;
5. Optimizarea soluției constructive a scrubărului umed;
6. Studiul comparativ a mai multor soluții de reținere a mercurului;
7. Identificarea influenței asupra eficienței de reținere a mercurului și în general a mecanismului de absorbție a regimului termic, a valorii pH-ului soluției de absorbție, a timpului de staționare, a gradului și intensității de turbulență din scrubăr, a concentrației de apă oxigenată în zona activă;
8. Studiul perturbațiilor introduse de prezența oxizilor de sulf asupra acurateții de măsură a concentrațiilor compușilor de mercur și modalitatea de eliminare a lor;
9. Identificarea metodologiei și a posibilității reținerii simultane și a altor poluanți.

5.2.3. Contribuții privind aplicabilitatea cercetării și perspectivele

1. Rezultatelor obținute pe parcursul cercetărilor au stat la baza îndeplinirii sarcinii Universității Politehnica din Timișoara în cadrul proiectului de cercetare UPSWING, finanțat prin intermediul Programului Cadru 5 al Uniunii Europene, fiind avizate critic și constructiv de către membrii consorțiului;
2. Dimensiunile, caracteristicile și modul de prelevare a probelor, respectiv a punctelor de monitorizare a parametrilor funcționali ai instalației experimentale de laborator prezentate în această lucrare îi conferă și valoare didactică, pe lângă cea de cercetare. Studenților li se oferă o imagine la scară redusă a ceea ce înseamnă un sistem performant de epurare a gazelor de ardere. Standul devine și bază materială pentru viitoare proiecte de licență, masterat sau alte teze de doctorat;
3. Instalația concepută permite continuarea cercetărilor cu privire la îmbunătățirea metodologiei prezentate în particular și în special perfecționarea unui sistem de epurare complex, ce permite reținerea simultană a mai multor poluanți din gazele de ardere;
4. Soluția optimă identificată ca și tehnologie și concepție stă la baza unei cereri de brevet și va putea fi aplicată în aceste condiții.

Bibliografie

- [1] * * * Agenția Națională pentru Protecția Mediului – Raport privind Starea mediului în România în anul 2004, București, 2005,
- [2] * * * EPRI – Evaluation of methods for analysis of mercury and chlorine in coal, Electric Power Research Institute, 2000,
- [3] * * * European Commission – BIOMASS. Green Energy for Europe, Community research, Luxembourg, 2005,
- [4] * * * From gigajoule to nanogram - Nijmegen waste incineration plant Nijmegen, Olanda, 1995,
- [5] * * * Hg Monitor 3000, Manual de utilizare, Seefelder Messtechnik,
- [6] * * * HI 991000, Manual de utilizare, Hanna Instruments,
- [7] * * * Hotărârea nr. 128 din 14 februarie 2002 privind incinerarea deșeurilor,
- [8] * * * Hotărârea nr. 349 din 21 aprilie 2005 privind depozitarea deșeurilor,
- [9] * * * Hotărârea nr. 541 din 17 mai 2003 privind stabilirea unor măsuri pentru limitarea emisiilor în aer ale anumitor poluanți proveniți din instalațiile mari de ardere, modificată și completată prin Hotărârea Guvernului nr. 322 din 14 aprilie 2005,
- [10] * * * I.N.C.D. ECOIND – Studiu de risc pentru rampa de deșeuri a Municipiului Timișoara. 2002,
- [11] * * * Ismatec MCP tip ISM 404 B, Manual de utilizare,
- [12] * * * Journees Techniques Angers, les 8 et 9 juin 1999 – Dioxines - toute la verite sur une grande peur, ADEME Editions 1999,
- [13] * * * Material documentar SC CALOR SA, CD de prezentare, 2001,
- [14] * * * Ordinul nr. 462 din 1 iulie 1993 privind Condițiile tehnice pentru protecția atmosferei și Norme metodologice privind determinarea emisiilor de poluanți atmosferici produși de surse staționare,
- [15] * * * Resurse web: www.eu-projects.de/UPSWING,
- [16] * * * Strohline STE4, Manual de utilizare,
- [17] * * * Testo 350 XL, Manual de utilizare,
- [18] * * * U.S. Environmental Protection Agency, Method 29 - Determination of metal's emissions from stationary sources, U. S. EPA, Emission measurement technical information center, April 25, 1996,
- [19] Amrhein G. T., Kudlac G. A., Yurchison D. M. – Full-scale testing of mercury control for wet FGD systems, presented at the 27th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater, Florida, March 4-7, 2002,
- [20] Antonescu N. ș.a. – Valorificarea energetică a deșeurilor, București, 1988,
- [21] Apostol Tiberiu – Gestiunea Deșeurilor, București, 2000,
- [22] Apostol Tiberiu – Strategia și legislația României de protecție a mediului, București, 2000,
- [23] Baumbach G. – Air quality Control, Düsseldorf, 2000,
- [24] Bold Octavian V., Mărăcineanu Gelu A. – Managementul deșeurilor solide urbane și industriale, București, 2003,
- [25] Braun H., Gerig A. – Verfahren zur kontinuierlichen Überwachung von Abgasen aus Verbrennungsanlagen, Brevet de invenție nr. DE 4001979C2,

- [26] Braun H., Vogg H. – Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus Verbrennungsabgasen von Klärschlammverbrennungsanlagen, Brevet de invenție nr. EP 0706815B1,
- [27] Caluianu S., Cociorva S. – Măsurarea și controlul poluării atmosferei, București, 1999,
- [28] Carey T. R., Hargrove O. W., Richardson C. F., Chang R., Meserole F. B. – Factors affecting mercury control in utility flue gas using activated carbon, 1998,
- [29] Casatchin A. G. – Procese și aparate principale în tehnologia chimică, Timișoara, 1953,
- [30] Căpățînă Camelia, Racoceanu Cristinel – Deșeuri, București, 2003,
- [31] Cogălniceanu Al., Cogălniceanu D. – Energie, Economie, Ecologie, București, 1998,
- [32] Collin P. H. – Dicționar de ecologie și mediu înconjurător englez - român, 2001,
- [33] Cotrau M. ș.a. – Toxicologie, București, 1991,
- [34] Dutkai Ervin P. – Coloane cu umplutură în tehnologia chimică, București, 1977,
- [35] Ferencz A. – Resurse energetice create prin utilizarea gazelor combustibile generate în deponeurile de gunoi, Al XIII-lea Simpozion Național cu participare internațională de Termotehnică, Reșița, 2003,
- [36] Ghia V., Gaba A. – Poluarea aerului prin arderea combustibililor fosili. Depoluarea primară, București, 2000,
- [37] **Gruescu Claudiu** – Cercetări experimentale privind reducerea emisiilor în gazele de ardere provenite din incinerarea deșeurilor, Timișoara, 2004,
- [38] **Gruescu Claudiu** – Nocivitatea emisiilor de mercur, Conferința națională de termotehnică, Anul X, Fascicula I, Reșița, 30-31 mai 2003,
- [39] **Gruescu Claudiu** – Principii de măsurare a emisiilor de mercur, Timișoara, 2003,
- [40] **Gruescu Claudiu** – Reduction of nitric oxide emissions from coal fired power plant, Stuttgart, iunie 2002,
- [41] **Gruescu Claudiu** – Studiul impactului asupra mediului ambiant la SC Detergenți SA „PROCTER & GAMBLE”. Aplicație la cazanul HR 2 BT, Timișoara, iunie 2001,
- [42] **Gruescu Claudiu** – Ștand experimental pentru studiul arderii deșeurilor, Timișoara, 2004,
- [43] **Gruescu Claudiu**, Ionel Ioana – Cercetări experimentale privind reducerea emisiilor de mercur în gazele de ardere provenite din incinerarea deșeurilor, A XIV-a Conferința Națională de Termotehnică, București, 25 – 26 noi. 2004,
- [44] **Gruescu Claudiu**, Ionel Ioana – Experimental research concerning mercury removal from waste incinerators flue gases, Buletinul Științific al Universității „Politehnica” din Timișoara, Tom 49 (63), Fascicula 2, Timișoara, 2004,
- [45] **Gruescu Claudiu**, Ionel Ioana, Maier Joerg – Reduction of nitric oxide emissions from a coal fired power plant by air staging, Buletinul Științific al Universității „Politehnica” din Timișoara, Tom 47 (61), Fascicula 2, Timișoara, 2002,
- [46] **Gruescu Claudiu**, Ionel Ioana, Savu Alexandru – Experimental results concerning Hg retention from flue gases, Simpozionul “Omul și mediul”, Timișoara, 8 noi 2004,

- [47] **Gruescu Claudiu**, Ionel Ioana, Ungureanu Cornel – Determinarea emisiilor de mercur cu ajutorul metodelor spectroscopice, Conferința națională de termotehnică, Anul X, Fascicula I, Reșița, 30-31 mai 2003,
- [48] Gutberlet H. – Measurement of heavy metal removal by a flue gas desulphurization plant working by the lime scrubbing method, Research report No ENV-492-D (B), Luxembourg, Commission of the European Communities, 1984,
- [49] Hocquel M., Unterberger S., Hein K. R. G. – Influence of the temperature and HCl concentration on mercury speciation in the presence of calcium oxide, 2001,
- [50] Ianculescu Ovidiu, Ianculescu Dan – Solid Waste Engineering, București, 2002,
- [51] Ianculescu Speranța, Nisipeanu Steluța – Managementul Mediului în conformitate cu ISO 14000, București, 2002,
- [52] Ioana Ionel, **Gruescu Claudiu**, Ungureanu C., Savu A. – Technology for the mercury removal from flue gases, Energy Forum Conference, Tom I, Varna, June 2004,
- [53] Ioana Ionel, Ungureanu C., Dobjanschi Lelia, Popescu Fr., Bisorca D., **Gruescu Claudiu**, Gruescu V. – Main ecological problems of the cogeneration power plant ROMAG TERMO, Energy Forum Conference, Tom I, Varna, June 2004,
- [54] Ionel Ioana, Constantin Carmencita, Anastasiu Mădălina, **Gruescu Claudiu** – UPSWING, a new concept for coupling a waste incinerator into a thermal power plant, The Fifth International World Energy System Conference, Oradea, 2004,
- [55] Ionel Ioana, **Gruescu Claudiu** – Instalație pentru studiul reducerii mercurului din gazele de ardere, Simpozionul „Omul și mediul”, Timișoara, 22 mai 2003,
- [56] Ionel Ioana, **Gruescu Claudiu** – Lab facility to study the Hg balance for flue gas cleaning in order to couple waste and classic combustion systems, Energy Forum 2003 – Challenges of the energy sector in transition, Tom I, Varna, Bulgaria, 12-15 iunie 2003,
- [57] Ionel Ioana, **Gruescu Claudiu** – Poluarea aerului prin funcționarea cuptoarelor de tratament termic, Analele Universității din Oradea, Fascicula de Energetică nr. 9, 2003,
- [58] Ionel Ioana, **Gruescu Claudiu** – Schimbarea combustibilului, soluție economică dar nu neapărat și ecologică, Analele Universității din Oradea, Fascicula de Energetică nr. 9, 2003,
- [59] Ionel Ioana, **Gruescu Claudiu**, Gruescu V., Savu A. – Studies on a lab facility scrubber for removal of the mercury compounds, The Fifth International World Energy System Conference, Oradea, 2004,
- [60] Ionel Ioana, Popescu Fr., Oprea-Stănescu D. P., Bisorca D., **Gruescu Claudiu** – Ergoecologia combustibililor fosili. Teme experimentale, Timișoara, 2004,
- [61] Ionel Ioana, Popescu Fr., Ungureanu C. – Metode moderne de investigare a emisiilor de poluanți, Analele Universității din Oradea, Fascicula de Energetică Vol II, Oradea, 2001,
- [62] Ionel Ioana, Ungureanu C, Bisorca D., Popescu Fr. – Protecția mediului, obiect de cercetare și dezvoltare al Laboratorului de Analize de Combustibili și Investigații Ecologice, Buletinul AGIR – Protecția Mediului – anul VII, nr. 1, Timișoara, 2002,
- [63] Ionel Ioana, Ungureanu C. – Centrale termoelectrice, Timișoara, 2004,

- [64] Ionel Ioana, Ungureanu C. – Termoeenergetica și mediul, București, 1996,
- [65] Ionel Ioana, Ungureanu C., Bisorca D., Popescu Francisc – Analiza nivelului de emisii poluante prin schimbarea combustibilului la cuptoare de tratament termic, Revista Tehnica Instalațiilor, Anul III, Timișoara, 3/2003,
- [66] Ionel Ioana, Ungureanu C., Dobjanschi Lelia, Popescu Fr., Bisorca D., **Gruescu Claudiu**, Gruescu V. – Principalele probleme ecologice ale CTE pe lignit cu referire la centrala RAAN, Sucursala ROMAG TERMO, Conferința națională cu participare internațională Construcții și confort ambiental, ed. 13/a, Timișoara, 22-23 aprilie 2004,
- [67] Ionel Ioana, Ungureanu C., **Gruescu Claudiu**, Popescu D., Maxim D., Iacobescu F. – Cercetări privind funcționarea ecologică a cazanului de apă fierbinte GIAF 3 DLM funcționând pe deșeuri lemnoase, Analele Universității din Oradea, Fascicula de Energetică Vol II, Oradea, 2001,
- [68] Ionel Ioana, Ungureanu C., Popescu Fr., Bisorca D. – Aspecte privind incinerarea deșeurilor lemnoase, A XII-a conferința națională de termotehnică cu participare internațională, Constanța, 14-16 noiembrie 2002,
- [69] Ionel Ioana, Ungureanu C., Popescu Fr., Bisorca D., **Gruescu Claudiu** – Lipsa unei reglări permanente poate determina emisii sporite și reducerea economicității, Simpozionul „Omul și mediul”, Timișoara, 22 mai 2003,
- [70] Ivănuș Gh. ș.a. – Ingineria fluidizării, București, 1996,
- [71] Jădăneanț Mihai – Termodinamică Tehnică, Timișoara, 1998,
- [72] Jelev Ioan, Mușatescu Virgil ș.a. – Energie. Mediu. Economie. Resurse. Globalizare, Vol I, București, 2005,
- [73] Kelly T., Riggs K., Ryan J. – Evaluation of Hg CEM measurement performance Through EPA’s Environmental Technology Verification (ETV) Program, McLean, VA, 19-21 Sept, 2000,
- [74] Krishnan S. V., Gullett B. K., Jozewicz W. – Mercury control in municipal waste combustors and coal-fired utilities, 1997,
- [75] Laudal D. L., French N. B. – State-of-the-Art of mercury continuous emission monitors for coal-fired systems, McLean, VA, 19-21 Sept, 2000,
- [76] Laudal D. L., Galbreath K. C., Heidt M. K. – State-of-the-Art Review of flue gas mercury speciation methods, Electric Power Research Institute, EPRI Report No. TR-107080, Palo Alto, CA, Nov. 1996 and Oct. 1997,
- [77] Lindau Leif ș.a. – Mercury: myths and realities, Modern Power Systems, 2003,
- [78] Lopez-Anton M., Tascon J. M. D., Martinez-Tarazona M. R. – Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases, Fuel Processing Technology, 2002,
- [79] Lucian Victor – Surse nepoluante de producere a energiei electrice, București, 2005,
- [80] Maxim D., Ionel Ioana, Ungureanu C., Popescu Fr. – Metodă de determinare a concentrației și mărimii particulelor solide fine din gazele de ardere, Conferința națională de termotehnică cu participare internațională, Galați, 17-19 mai 2001,
- [81] McComb W. D – Turbulența fluidelor, București, 1997,
- [82] Mihon L., Ionel Ioana, Pop Ghe., Negrea V. D. – Măsurarea mărimilor neelectrice, Timișoara, 2006,
- [83] Münzer H., Schilling H. D. – Fluorine and chlorine emissions from FBC enrichments in fly ash and filter dust, Houston, TX, USA, 18-21 march, 1995,
- [84] Nagi M., Negoitescu S. Arina – Calculul și construcția instalațiilor termice, Reșița, 1998,

- [85] Nagi M., Negrea V. D., Negoïtescu S. Arina – Gazodinamica echipamentelor termice, Reșița, 1999,
- [86] Neacșu Eleonora, Nagi Mihai – Tabele, diagrame și formule termotehnice, Timișoara, 1997,
- [87] Olson E. S., Thompson J. S., Pavlish J. H. – Trapping and identification of oxidized mercury species in flue gas, 2000,
- [88] Otani Y., Emi H., Kanaoka C., Uchijima I., Nishino H. – Removal of mercury-vapor from air with sulfur-impregnated adsorbents, Environmental Science & Technology, 1988,
- [89] Pârvu Constantin – Ecologie generală, București, 2001,
- [90] Păunescu Ioan, Atudorei Alexei – Gestiunea deșeurilor urbane, București, 2002,
- [91] Perry R. – Chemical engineers, London, 1993,
- [92] Popescu Fr., Bisorca D., Oprisa-Stanescu D. P., **Gruescu Claudiu**, Coordonator - Ionel Ioana – Măsurarea calității aerului și dispersarea noxelor. Teme experimentale, Timișoara, 2004,
- [93] Popescu Fr., Oprisa-Stanescu D. P., Bisorca D., **Gruescu Claudiu**, Coordonator - Ionel Ioana – Energoecologia combustibililor fosili. Teme experimentale, Timișoara, 2004,
- [94] Popescu Maria, Popescu M. – Ecologie aplicată, București, 2000,
- [95] Postelnicu Viorca, Coatu Silvia – Mică enciclopedie matematică, București, 1999,
- [96] Price W. J. – Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption, Heyden&Son Ltd., London, UK,
- [97] Qian Jin – Speciile de mercur în probele de mediu studiate prin metode spectroscopice, 2001,
- [98] Ragwitz Mario, Schleich Joachim ș.a. – Analyses of the EU renewable energy sources' evolution up to 2020 (FORRES 2020), Fraunhofer IRB Verlag, 2005,
- [99] Robinson J. W. – Atomic absorption spectroscopy, 1966,
- [100] Savu A. ș.a. – Cercetări pentru stabilirea unei tehnologii de desulfurare umedă a gazelor de ardere, ICPET, 1990-1993, București,
- [101] Savu Alexandru – Instalație de laborator pentru dozarea unui amestec de gaze de ardere specifice incinerării deșeurilor și optimizarea reținerii compușilor de mercur din acestea, București, 2003,
- [102] Slavin M. – Atomic absorption spectroscopy, 2nd. Ed., New York, 1979,
- [103] Sloss Lesley L., Mercurul – emisii și control, IEA Coal Research, 2001,
- [104] Strâmbeanu N., – Considerații privind incinerarea ecologică a deșeurilor speciale, Buletinul AGIR nr. 1/2002, București, 2002,
- [105] Juțuianu O. – Metodologia de măsurare operativă a emisiilor de SO₂, NO_x, pulberi și CO₂ din centralele termice și termoelectrice, ICEMENERG, București, 1994,
- [106] Ungureanu C, Ionel Ioana, Popescu Francisc, Bisorca D. – Cercetări privind îmbunătățirea arderii păcuriilor indigene în focarele cazanelor, Analele Universității „Eftimie Murgu”, Anul VIII, nr.1, Reșița, 2002,
- [107] Ungureanu C. – Generatoare de abur pentru instalații energetice clasice și nucleare, București, 1977,
- [108] Ungureanu C., Ionel Ioana, Dobjanschi Lelia, Popescu Fr., Bisorca D., **Gruescu Claudiu** – Centralele termice pe cărbune – surse importante de poluare a mediului ambiant, Simpozionul „Omul și mediul”, Timișoara, 22 mai 2003,

- [109] Ungureanu C., Ionel Ioana, **Gruescu Claudiu**, Omologarea și acreditarea ISCIR a cazanelor de apă caldă. Legislație. Metodologie de lucru. Studiu de caz, Revista Instalații, Anul III, nr. 4, Timișoara, 2003,
- [110] Ungureanu C., Secrețeanu N., Ionel Ioana – Gaze combustibile. Proprietăți. Distribuție. Ardere, Timișoara, 2004,
- [111] Ungureanu Marilena, Pătrașcu Roxana – Tehnologii curate, București, 2000,
- [112] Vehlow J. ș.a. – Combination - A novel concept to reduce costs without changing the environmental standards of waste combustion, Karlsruhe, 2000,
- [113] Verhulst D., Buekens A., Spencer P. J., Eriksson G. – Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces, Environmental Science and Technology, 1996,
- [114] Wehry Andrei, Orlescu Mircea – Reciclarea și depozitarea ecologică a deșeurilor, Timișoara, 2000,
- [115] Winkler W., Berkhahn W., Schrader C., Paur H. R. – Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber, Brevet de invenție nr. DE 10045212A1.

Anexa 1. Limitele emisiilor poluante la incinerarea deșeurilor municipale în România – HG nr. 128 din 06.03.2002

Rezultatele măsurătorilor făcute pentru a se verifica respectarea valorilor limită de emisie trebuie recalulate la următoarele condiții: temperatura 273 K, presiunea 101,3 kPa, 10 % oxigen, gaz uscat [7].

Tabelul 1. Valori limită de emisii totale

Poluanți	Concentrația (mg/m ³ _N)		
	(a) 31.12.2002- 31.12.2006	(b) 01.01.2007- 31.12.2008	(c) începând cu 01.01.2009
Pulberi totale	50	40	30
HCl	Valoare real măsurată	50 % din valoarea real măsurată, dar nu mai mult de 15	10
HF	Valoare real măsurată	50 % din valoarea real măsurată, dar nu mai mult de 1,5	1
NOx pentru instalații existente	1.000	900	800
NOx pentru instalații noi Cd+Tl	0,05	0,05	0,05
Hg	0,05	0,05	0,05
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0,5	0,5	0,5
Dioxine și furani	0,1 ng/m ³ _N	0,1 ng/m ³ _N	0,1 ng/m ³ _N

Tabelul 2. Valori limită de emisii totale pentru dioxid de sulf (SO₂) și carbon organic total (TOC)

Poluanți	Concentrația (mg/m ³ _N)		
	(a) 31 decembrie 2002 - 31 decembrie 2006	(b) 1 ianuarie 2007 - 31 decembrie 2008	(c) începând cu 1 ianuarie 2009
SO ₂	Valoare real măsurată	50 % din valoarea real măsurată, dar nu mai mult de 70	50
TOC	Valoare real măsurată	50 % din valoarea real măsurată, dar nu mai mult de 15	10