

**CONTRIBUȚII PRIVIND VALORIFICAREA ECOLOGICĂ
A DEȘEURILOR DIN CAUCIUC**

Teză destinată obținerii titlului științific de doctor inginer la Universitatea
“ Politehnica “ din Timișoara

de către

ing. Ina Liliana Vodislav

Conducător științific:

prof. dr. ing. Corneliu Ungureanu

Timișoara 2008

Cuprins

I. INTRODUCERE

I.1. Istoria cauciucului

I.1.1. Cauciucul natural

I.1.2. Cauciucul sintetic

I. 2. Caracteristicile cauciucului

I.2.1. Cauciucul natural și cauciucul sintetic

I.2.2. Proprietăți fizico-chimice ale cauciucurilor sintetice

I.2.2.1. Proprietăți chimice ale polimerilor

I.2.2.2. Stările fizice ale polimerilor

I.2.3. Proprietățile cauciucului natural

I.2.3.1. Proprietățile chimice și compușii cauciucului natural

I.3. Șarje . Materiale auxiliare

I.3.1. Șarje active și inactive

I.3.2. Plastifianți

I.3.3. Coloranți

I.3.4. Antioxidanți și antiozonanți

I.3.5. Agenți de vulcanizare

I.3.6. Acceleratori și retarderi

I.3.7. Activatori și întârziatori

I.3.8. Materiale textile

I.3.9. Materiale metalice

I.4. Vulcanizarea

I.5. Utilizările cauciucului natural și al celui sintetic

I.5.1. Utilizările cauciucului natural

I.5.2. Utilizările cauciucului sintetic

II. GESTIONAREA DEȘEURILOR

II.1. Date generale privind gestionarea deșeurilor de producție (industriale)

II.2. Principii și opțiuni de gestionare a deșeurilor

II.2.1. Principii

II.2.2. Opțiuni

II.3. Legislația specifică privind deșeurile

II.4. Gestionarea deșeurilor din cauciuc

II.4.1. Cadrul legislativ privind deșeurile din cauciuc (anvelope uzate)

III. METODE DE VALORIFICARE ȘI MINIMIZARE A DEȘEURILOR DIN CAUCIUC

III. 1. Efectele asupra mediului cauzate de valorificarea cauciucului

III.1.1. Beneficii generale de mediu la valorificarea cauciucului

III.1.1.1. Conservarea valorii adăugate

III.1.1.2. Conservarea materiilor prime

III.1.1.3. Limitarea depozitării

III.1.1.4. Reducerea riscului

III.1.2. Beneficii specifice de mediu

III.1.3. Impactul negativ asupra mediului

III.1.3.1. Eliberarea de pulberi , praf și mirosuri

III.1.3.2. Utilizarea și descărcarea de substanțe periculoase

III.2. Valorificarea prin coincinerare (co-procesare) în fabricile de ciment

III.2.1. Coincinerarea anvelopelor uzate în cuptoarele de ciment

III.2.1.1. Caracterizarea anvelopelor uzate

III.2.1.2 Înlocuirea parțială a gazului metan cu anvelope auto uzate

III.3. Reciclarea cauciucului

III.3.1. Procedee de devulcanizare

III.3.1.1. Devulcanizarea chimică

III.3.1.2. Devulcanizarea termo – chimică

III.3.1.3. Devulcanizarea cu microunde (procesul de iradiere)

III.3.1.4. Devulcanizarea biologică

III.3.1.5. Devulcanizarea cu ultrasunete

III.4. Valorificarea prin gazeificare și piroliză

III.5. Valorificarea prin reșapare și canelare a anvelopelor

III.6. Valorificarea deșeurilor de cauciuc la producerea asfaltului

III.7. Importanța valorificării deșeurilor de cauciuc

IV. IMPACTUL PRODUS ASUPRA COMPONENTELOR DE MEDIU DE DEȘEURILE DIN CAUCIUC GESTIONATE NECORESPUNZATOR

IV.1. Impactul produs asupra atmosferei

IV.1.1. Factori de emisie ; poluanți rezultați din procesul de ardere necontrolată a deșeurilor de cauciuc

- IV.1.2 Efectele poluanților asupra atmosferei
- IV.1.3 Reglementări privind limitele admisibile ale poluanților în aer
 - IV.1.3.1 Reglementări internaționale
 - IV.1.3.2. Reglementări naționale
- IV.2. Impactul produs asupra solului
 - IV.2.1. Reglementări privind limitele admisibile ale poluanților în sol
- IV.3. Impactul produs asupra apelor de suprafață
 - IV.3.1. Reglementări privind limitele admisibile ale poluanților în apele de suprafață
 - IV.3.1. Reglementări privind limitele admisibile ale poluanților în apele de suprafață
- IV.4. Impactul produs asupra stării de sănătate
 - IV.4.1. Efectele poluanților asupra stării de sănătate
- V. REGENERAREA CAUCIUCULUI**
 - V.1. Generalități
 - V.2. Principiul procedurii de regenerare
 - V.2.1. Influența temperaturii și a oxigenului
 - V.2.2. Influența naturii elastomerului vulcanizat
 - V.2.3. Influența agenților de gonflare
 - V.2.4. Influența agenților de regenerare
 - V.2.5. Importanța regenerării cauciucului
 - V.3. Regenerarea cauciucului în județul Gorj
 - V.3.1. Depozitul de deșeuri Preajba
 - V.3.1.1. Evaluarea nivelului de poluare la depozitul de deșeuri
 - V.3.1.1.1. Componenta de mediu sol
 - V.3.1.1.1.1. Criterii de evaluare
 - V.3.1.1.1.2. Componenta de mediu apă (apa freatică)
 - V.3.1.1.1.3. Caracterizarea apei stagnante în zona depozitului de deșeuri
 - V.4. Obținerea cauciucului regenerat
 - V.4.1. Sortarea și detalonarea anvelopelor uzate
 - V.4.2. Mărunțirea , măcinarea și obținerea pudreței din deșeurile de cauciuc
 - V.4.2.1. Obținerea pudreței din deșeurile de cauciuc cu inserție textilă
 - V.4.2.2. Obținerea pudreței din deșeurile de cauciuc cu inserție metalică
 - V.4.3. Dozarea materiilor prime
 - V.4.4. Devulcanizarea termică în autoclava sferică rotativă

V.4.5. Devulcanizarea mecanică ; rafinarea si filtrarea

V.4.6. Confecționarea de baloturi din cauciuc regenerat

VI. CERCETĂRI TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND DEVULCANIZAREA CAUCIUCULUI

VI.1. Componenta de mediu aer

VI.1.1. Emisii în atmosferă

VI.2 Metode de prelevare și analiză

VI.3 Rezultate

VI.3.1 Calcule și formule

VI.3.2. Rezultatele analizelor proprii

VI.3.2.1. Analize de emisii efectuate la centrala termică

VI.3.2.2. Analize de emisii efectuate la instalația de regenerare cauciuc

VI.3.2.3 Metode de reducere COV

VI.3.2.3.1 Principiul metodei

VI.3.2.3.2. Adsorbantți

VI.3.2.3.3 Domenii de utilizare

VI.3.2.3.4. Avantaje ale adsorbției

VI.3.2.3.5. Dezavantaje ale adsorbției

VI.3.2.3.6. Efecte secundare

VI.2. Componenta de mediu apă

VII. MODELAREA MATEMATICĂ A DISPERSIEI POLUANȚILOR EMIȘI ÎN ATMOSFERĂ DE SURSELE STAȚIONARE AFERENTE CENTRALEI TERMICE ȘI SECȚIEI CAUCIUC REGENERAT

VII.1. Descrierea modelului ales

VII.2. Caracterizarea climatologică și de dispersie

VIII . CONCLUZII PRIVIND CONTRIBUȚIILE PERSONALE

VIII.1. Contribuții teoretice

VIII.2. Contribuții experimentale și privind aplicabilitatea lucrării

Bibliografie

Cuvânt înainte

Lucrarea de față a fost elaborată ca urmare a experienței pe care am dobândit-o pe parcursul a optsprezece ani de muncă în domeniul protecției mediului .

Teza abordează problematica complexă a valorificării deșeurilor de cauciuc, în ideea limitării risipei de resurse naturale și a utilizării mai eficiente a acestora . În acest context, cele mai mari avantaje pentru mediu ale reciclării sunt legate, nu de depozitarea deșeurilor de cauciuc, ci de conservarea resurselor naturale, a energiei și reducerea poluării în procesul de producție care rezultă din folosirea materiilor prime reciclate în locul materiilor prime pure . Unicitatea caracteristicilor cauciucului, ca și compoziția complexă și valoroasă, conduc la necesitatea unei abordări corecte în ceea ce privește gestionarea și în mod special, valorificarea acestuia.

Mulțumesc domnului prof.dr.ing. Corneliu UNGUREANU , care în calitate de conducător științific mi-a oferit cu blîndețe, generozitate și deosebit profesionalism răspuns la întrebările care de multe ori nu aveau finalitate, precum și sprijin necondiționat în elaborarea lucrării.

Aduc mulțumiri catederei TMTAR care mi-a oferit posibilitatea să duc la bun sfârșit acest proiect ambițios, de asemenea onoraților membri ai comisiei și distinșilor referenți.

Mulțumiri deosebite se cuvin doamnei prof.dr.ing.habil Ioana IONEL, care m-a îndrumat și sprijinit ori de câte ori am avut nevoie.

Aduc mulțumiri pe această cale familiei mele care mi-a fost alături și m-a sprijinit în tot acest timp și fără de care, cu siguranță nu aş fi avut tăria să finalizez lucrarea.

Timișoara, iulie 2008

ing. Ina Liliana VODISLAV

I. INTRODUCERE

“O picătură de apă ce cade neîncetat sapă până și piatra.”

Bion

De multe ori ne întrebăm unde o să ajungă planeta noastră, dacă își continuă acest drum liniar către autodistrugere. Mulți sunt cei care încearcă să salveze câte un munte transformându-l în Parc Natural, câte o apă sau pădure numind-o Arie Protejată, câte o stâncă ce devine Rezervație Geologică sau câte un animal sau plantă ce devine Monument al Naturii... cu toate acestea însă, sunt parcă și mai mulți care nu respectă acest lucru și care, în ignoranța lor, distrug încet și sigur această lume de contraste de care cu toții suntem uneori atât de mândri.

Viața, în forma ei pe care o cunoaștem cu toții, există datorită aerului, apei și pământului, acestea fiind elementele principale ce stau la baza ei. Atunci când unul dintre aceste elemente este perturbat de om și nu își mai poate urma ciclurile naturale, echilibrul se distruge, iar noi privim, uneori fără drept de replică, la adevărate dezastre ecologice. Cea mai mare problemă nu este una de suprafață, ci una de cantitate, planeta noastră nu mai poate duce în spate atâtea deșeuri, ce continuă să crească cu cifre inimaginabile în fiecare zi. Această **“picătură de apă”** ce poate fi ambalajul unui pachet de țigări sau un container de substanțe chimice reziduale, cu siguranță lasă răni adânci în **“piatra”** acestei planete, pe care noi toți o numim **Casă** .

Deșeurile de orice fel, rezultate din numeroasele activități umane, constituie o problemă de o deosebită actualitate, atât datorită creșterii cantităților și compoziției acestora , cât și însemnatelor cantități de materii prime, materiale re folosibile și energie care pot fi recuperate și introduse în circuitul economic.

Dacă evitarea formării unui anumit deșeu nu este posibilă, atunci trebuie pus accentul pe valorificarea sau reciclarea acestuia. Aceasta operație se diferențiază, din punct de vedere tehnologic, în funcție de metodele valorificării materiale sau termice. În primul rând, trebuie să i se acorde prioritate valorificării materiale a reziduurilor, prin recuperarea (cel puțin parțială) a energiei și materialului folosite la fabricarea produsului. In cazuri particulare este necesară și estimarea efectelor valorificării și a tehnicii de valorificare asupra mediului natural si antropic . Trebuie să se stabilească exact, printr-o evaluare tehnică și ecologică ce efecte au acțiunile

intenționate (verificarea compatibilității cu mediul înconjurător), precum și luarea în considerare a faptului că valorificarea deșeurilor conduce la o poluare a mediului mai mică decât îndepărtarea lui.

În același timp, trebuie examinată amănunțit fiabilitatea tehnică și economică a sistemului de valorificare, numai în acest mod putându-se stabili cu exactitate durabilitatea investițiilor și funcționarea îndelungată a instalațiilor de protecție a mediului.

Valorificarea este un concept al secolului XX și a apărut pentru a limita risipa resurselor și pentru o utilizare mai eficientă a acestora. A devenit din ce în ce mai clar că industrializarea și creșterea susținută a populației au condus la consumarea unor cantități de materii prime din ce în ce mai mari. Soluția optimă a contradicției dintre cerințele procesului de creștere economică și caracterul restrictiv al resurselor o reprezintă recuperarea și reutilizarea acestora. Unul din motivele pentru care s-a ajuns la această concluzie o reprezintă faptul că oamenii au considerat resursele Pământului infinite. Dacă rezervele unei națiuni se epuizau, populația putea emigra într-un nou loc. Dacă resursele Europei se terminau, europenii puteau descoperi noi teritorii, acum însă nu mai avem unde să mergem, lumea este în pragul suprapopulării. În acest ritm a apărut foarte curând problema deșeurilor și a limitării resurselor. Industria modernă este focalizată pe modalități de producție ieftine, nu pe conservarea ecosistemului.

Peste tot în lume se observă tot mai des efectele subalimentației și sărăciei și deși în multe din țările în curs de dezvoltare sau subdezvoltate s-ar impune o gestionare mai eficientă a resurselor, reciclarea este practică în mare parte doar în țările dezvoltate din cauză că procesul de reciclare necesită anumite tehnologii și cheltuieli. Multe țări au abordat deja problema recuperării și recirculării resurselor refofosibile, astfel că s-au intensificat acțiunile de reglementare a activităților de recuperare, cele pentru stabilirea formelor organizatorice de colectare, precum și eforturile de cercetare pentru găsirea celor mai eficiente căi de recuperare și valorificare a materialelor refofosibile.

Cele mai mari avantaje pentru mediu ale reciclării sunt legate, nu de depozitarea deșeurilor, ci de conservarea resurselor naturale, a energiei și reducerea poluării în procesul de producție care rezultă din folosirea materiilor prime reciclate în locul materiilor prime pure.

În acest context, deșeurile de cauciuc reprezintă o categorie extrem de importantă de deșeurile, fiind constituite în principal din anvelope uzate. Unicitatea caracteristicilor acestora, ca și compoziția complexă și valoroasă, conduc la necesitatea unei abordări corecte în ceea ce privește gestionarea și în mod special, valorificarea acestora.

Pe plan mondial, în acest început de secol, industria cauciucului se dezvoltă având asigurate piețe de desfacere pe cele cinci continente. Consumul mondial de cauciuc (conform datelor statistice prezentate de International Institute Rubber Study Group) în anul 2006 a fost de 21,6 milioane tone; în comparație cu anul 2005 s-a înregistrat o creștere de 2,7%.

Cauciucul natural a reprezentat 9 milioane tone din totalul consumului, iar cauciucul sintetic 12,6 milioane tone. În industria cauciucului se așteaptă o creștere anuală de 4,7% până în 2009.

I.1. Istoria cauciucului

Cauciucul a fost cunoscut de populația indigenă din America cu mult înainte de sosirea europenilor. În 1525 preotul d'Anghieria nota că un trib din Mexic se juca cu mingi din cauciuc. Prima prezentare științifică a cauciucului a fost făcută de Charles de la Condamine după întoarcerea din vizita efectuată în Peru în 1735. Aici a întâlnit un inginer francez, Fresnau, care studia cauciucul în propria grădină, notând că acesta nu este altceva decât un *produș de condensare a uleiurilor* [33].

Prima utilizare practică a cauciucului a fost o gumă de șters introdusă de Magellan, un descendent al exploratorului portughez. Această aplicație a fost popularizată de către Priestley în Anglia, devenind cunoscută ca și *cauciuc indian* [33]. Macquer a sugerat că poate fi folosit pentru fabricarea tuburilor flexibile. În 1820 un industriaș britanic, Nadier, încearcă să-l folosească în producția accesoriilor pentru îmbrăcăminte și modalitatea de impermeabilizare a încălțămintei folosită de populația indigenă a devenit un succes. Se deschide prima fabrică de țesături impermeabile și încălțăminte de iarnă. În 1832 se deschide prima fabrică în Rosburg. Din nefericire temperaturile ridicate sau scăzute afectau iremediabil calitățile produsului: devenea fragil la temperaturi scăzute și lipicios la cele ridicate. După o lungă perioadă de încercări Charles Goodyear descoperă, accidental, vulcanizarea cu sulf [33,86].

Un fapt interesant: Hancock descoperă operația de masticare, inventează matrița de presare și, în asociere cu MacIntosh, pune bazele primei fabrici de țesături impermeabilizate, cunoscute sub denumirea de *macintosh* [28,33]. Mai mult, el a descoperit cum să taie, să roleze și să preseze cauciucul pe scară industrială. Notează de asemenea importanța temperaturii în timpul prelucrării și construiește o mașină pentru aceasta. MacIntosh descoperă utilizarea benzenului ca solvent pentru dizolvare iar Hancock descoperă că tăierea în bucăți mici combinată cu temperaturi ridicate ușurează procesul de dizolvare. În 1842 intră în posesia

cauciucului vulcanizat produs de Goodyear și află secretul vulcanizării, fabricând prima minge din cauciuc vulcanizat. În 1845 R.W. Thomson inventează anvelopa cu cameră internă și banda de rulare texturată. În 1850 se fabrică primele jucării din cauciuc și primele mingi de golf și tenis. Inventarea velocipedului de către Michaux introduce și prima anvelopă solidă, urmată de cea pneumatică și în final reinventarea anvelopei. Apar primele studii privind proprietățile fizice ale cauciucului de către Payen, Graham, Wiesner și Gérard. [56].

Între 1879 și 1882 Bouchardt descoperă polimerizarea izoprenului, obținând un produs similar cauciucului. Prima anvelopă de bicicletă apare în 1830, iar în 1895 Michelin are ideea adaptării acesteia la automobil, punând bazele industriei anvelopelor. Din acest moment cauciucul capătă o poziție marcantă pe piață [13,56]. Pe măsură ce acesta devenea o materie primă tot mai importantă chimiștii încep activitatea de cercetare a structurii chimice odată cu primele încercări de sinteză, descoperind curând că acesta este similar ca structură cu poli(izoprenul).

Eforturi majore de sinteză au fost depuse de către Rusia și Germania, dar fără rezultate notabile până la Primul Război Mondial când – sub presiunea circumstanțelor – a fost dezvoltată prima variantă comercială de cauciuc sintetic. A fost semnalul de dezvoltare masivă a industriei elastomerilor sintetici care acum contează cu cca. 60% din consumul mondial [13].

I.1.1. Cauciucul natural

Cauciucul natural este un produs solid obținut prin coagulare din latexul produs de câteva specii de arbori, în special *Hevea Brasiliensis*, nativ din regiunea Amazonului. Deși există mai multe specii de arbori care secretă o substanță similară atunci când sunt incizați, doar câteva pot produce o cantitate și o calitate care să justifice o exploatare pe baze economice [51].

Pentru mai mult de 50 ani – sfârșitul secolului IX și începutul secolului XX – cauciucul natural a generat un adevărat boom economic în Brazilia. În acel moment revoluția industrială se răspândea rapid în toată lumea, generând prosperitate și creștere economică în toate sectoarele. Automobile, tramvaie, telefoane, distribuția de energie electrică etc sporeau cererea de cauciuc, deschizând noi domenii de utilizare. Datorită aplicațiilor diverse cauciucul produs din latex a generat o piață mondială. Exportul Braziliei a ajuns la cca. 42.000 tone în 1910, dominând piața mondială, o situație similară cu cea a cafelei [86].

În 1876, prin contrabandă, Anglia obține semințe ale arborelui de cauciuc din Brazilia și – prin încrucișari – obțin varietăți noi, mai rezistente la boli pe care le trimit în coloniile din Asia de Sud-Est, stabilind plantații masive în Ceylon, Malaya și Singapore. Noile zone de producție, organizate pe principii industriale au ca rezultat o creștere a productivității făcând produsul mult mai competitiv.

La sfârșitul anilor 1920 Brazilia încearcă să recucerească terenul pierdut, cu un ajutor neașteptat – Henry Ford, care inventase banda de montaj și care producea cca. 50% din producția mondială de automobile . [86] .

Pentru a contrabalansa importanța coloniilor britanice din Asia, Ford plantează cca. 70 milioane arbori de cauciuc pe o suprafață de peste 1 milion hectare. Acest proiect trebuia să genereze cca. 300.000 tone cauciuc anual, contând ca cca. 50% din consumul mondial. Proiectul nu generează rezultatele dorite din cauza primirii politice în Brazilia și a climatului ostil, fiind abandonat.

În acest context Asia domină piața mondială cu peste 90% din producția totală, distribuită între câțiva producători majori. În 1985 Malaezia era producătorul cel mai mare cu cca. 25% din cantitatea totală. Al doilea producător major din regiune este Thailanda, care beneficiază de costul scăzut al forței de muncă și terenurilor agricole. Un alt producător major este și Indonezia, urmat de Sri Lanka, India și Ceylon.

I.1.2. Cauciucul sintetic

Importanța industriei cauciucului, încă de la apariția acesteia, și rolul decisiv pe care-l joacă în industria modernă au justificat investițiile mari făcute în descoperirea unei alternative de sinteză pentru cauciucul natural. Din toate proiectele de dezvoltare demarate, industria anvelopelor a fost cea care a împins lucrurile înainte.

Scăderea producției în Brazilia a coincis cu începerea primului Război Mondial (1914-1918) și a declanșat necesitatea găsirii unei alternative sintetice, la un preț competitiv, necesară producției de anvelope. În acest mod au apărut Buna S, Hycar și SBR-ul, care sunt copolimeri de stiren cu butadienă și care pot înlocui cu succes cauciucul natural. Acești elastomeri, deși nu corespund în totalitate cauciucului natural, pot fi ușor vulcanizați, prezintă caracteristici apropiate, dar aveau un preț prohibitiv [33] .

Al Doilea Război Mondial a fost momentul în care alternativa sintetică a devenit viabilă, imediat după intrarea SUA în război. La 3 luni după atacul de la Pear Harbor, Japonia a invadat Malaezia și Indiile Olandeze, ceea ce însemna cca. 95% din producția mondială de cauciuc natural, generând o criză fără precedent.

Fiecare tanc Sherman necesita 500 kg articole din cauciuc iar o navă de război avea nevoie de peste 20.000 articole diverse din cauciuc [51]. De asemenea cauciucul era folosit pentru cablurile electrice, civile și industriale, iar efortul de război nu putea fi dus fără o alternativă sintetică. Rezervele naționale ale USA erau dimensionate pentru maxim 1 an. Criza a avut și alte efecte neașteptate în SUA: folosirea cauciucului în orice articol care nu era destinat unei aplicații militare a fost abandonată iar limita de viteză stabilită la cca. 50 km/oră, pentru a reduce consumul de anvelope.

În aceste circumstanțe a fost demarat imediat un program național de cercetare și dezvoltare a cauciucului sintetic, având la bază investiții masive guvernamentale. Acest program a pus bazele industriei moderne de elastomeri sintetici concentrând capacități de producție imense. Fabricile construite în această perioadă au fost ulterior vândute către conerne private.

De la descoperirea primului elastomer sintetic gama s-a dezvoltat continuu. Datorită investițiilor mari necesare pentru cercetare și trecerea la producția industrială, industria s-a concentrat în mari conerne care acționează la nivel mondial: DuPont, Bayer, Shell, Basf, Goodyear, Firestone, Michelin, EniChem, Dow, ExxonMobil etc.

Utilizarea cauciucului este foarte răspândită, datorită unicității caracteristicilor acestuia, neîntâlnită la alte materiale: automobile, încălțăminte, construcții, materiale sanitare, construcții de mașini etc. Fiind materia primă de bază în industria de anvelope SBR-ul, BR-ul împreună cu cauciucul natural sunt cele mai comune tipuri.

I. 2. Caracteristicile caucicului

I.2.1. Cauciucul natural și cauciucul sintetic

Denumirea generală de cauciuc cuprinde polimerii lineari sau slab reticulați care la temperatura de exploatare prezintă proprietăți elastice [87]. Produse ca: anvelope, camere de aer, furtunuri, benzi transportoare, garnituri, sunt astfel proiectate încât să aibă o anumită elasticitate în funcționare; deși aceste produse se confecționează din amestecuri ce conțin numeroși componenți, numai unul dintre aceștia, elastomerul, este cel ce conferă proprietăți elastice.

Polimerii sau compușii macromoleculari sunt substanțe formate din unirea prin legături chimice a unui mare număr de molecule mici (monomerul). Metodele de obținere a polimerilor sunt relativ diverse: polimerizarea, copolimerizarea, policondensarea, poliadiția, etc.; prin aceste metode se obțin lanțuri (catene) macromoleculare lungi [87].

Cauciucul natural se obține din sucul lăptos (latex) secretat de unele plante, cea mai cunoscută fiind *Hevea Brasiliensis*. Latexul este un sistem dispers coloidal, cauciucul având o pondere de aprox. 32 – 41%, iar apa 50 – 56%. Amestecul mai conține proteine (2 – 2,8%), rășini (circa 3%) zaharide și substanțe minerale (cenușă). Cauciucul natural este un polimer cu masa moleculară medie de până la 300 000, fiind alcătuit din unități structurale provenite de la izopren; legarea între unitățile de izopren se face în poziția 1-4, iar dubla legătură are configurația cis. Dacă configurația dublelor legături este trans, atunci se obține izomerul cauciucului natural; produșii naturali cu structură trans sunt gutaperca și balata [34].

Cauciucul natural se utilizează în producerea de vulcanizate încă din anul 1839 (anul în care Goodyear a descoperit procesul de vulcanizare cu sulf), dar primul *cauciuc sintetic*, metilcauciucul (obținut prin polimerizarea dimetilbutadienei) a apărut în anul 1914 [33]. După această dată au apărut numeroase tipuri de cauciucuri sintetice obținute prin polimerizarea dienelor (cauciucuri polibutadienice, policloroprenice), copolimerizarea acestora, în special cu stirenul și acrilonitrilul sau polimerizarea izobutenei. Este de remarcat că aceste cauciucuri dețin în continuare principala pondere în producția de cauciuc sintetic. Cel mai important (ca tonaj) cauciuc sintetic este copolimerul butadienă – stiren, dar producția de polibutadienă și poliizopren înregistrează ritmuri de creștere foarte ridicate [118].

I.2.2. Proprietăți fizico-chimice ale cauciucurilor sintetice

I.2.2.1. Proprietăți chimice ale polimerilor

Denumirea generală de *cauciuc* cuprinde polimerii lineari sau slab reticulați care la temperatura de exploatare prezintă proprietăți elastice. Produse ca: anvelope, camere de aer, furtunuri, benzi transportoare, garnituri, sunt astfel proiectate încât să aibă o anumită elasticitate în funcționare; deși aceste produse se confecționează din amestecuri ce conțin numeroși componenți, numai unul din aceștia, *elastomerul*, este cel care conferă proprietăți elastice. De exemplu, polimeri ca policlorura de vinil sau polimetacrilatul de metil (sticla plexi) nu prezintă proprietăți elastice la temperatura obișnuită, fiind mase plastice tipice, în timp ce polimeri ca poliizoprenul sau polibutadiena sunt elastomeri [12,87].

Polimerii sau compușii macromoleculari sunt substanțe formate prin unirea de legături chimice a unui mare număr de molecule mici (monomerul). Metodele de obținere ale polimerilor sunt diverse: polimerizarea, copolimerizarea, policondensarea, poliadiția; prin aceste metode de sinteză se obțin lanțuri (catene) macromoleculare lungi. Dacă n (gradul de polimerizare) este mic, se obțin dimeri ($n=2$), trimeri ($n=3$), tetrameri ($n=4$), sau cu alte cuvinte, oligomeri. Deși nu se poate stabili o graniță precisă în domeniul oligomerilor (oligos = câțiva), se apreciază în general că pentru polimeri $n > 100$. Așadar, pentru un lanț polimer, una din dimensiuni (lungimea) este cu mult mai mare decât celelalte două. Cu toate acestea, forma macromoleculilor nu este cea a unui fir întins, deoarece unghiurile formate între legăturile C-C sunt de 109.28° , iar în jurul legăturilor C-C este posibilă rotația liberă ca urmare a mișcării termice. Lanțul rezultat, în ciuda restricțiilor impuse de unghiul fix de valență, este o catena flexibilă încolăcită [90].

Un lanț polimer încolăcit, ca urmare a flexibilității catenei, constituie un ghem macromolecular statistic. Dimensiunile acestuia se apreciază de obicei prin distanța r între capetele lanțului; polimerii cu masa moleculară mare sunt caracterizați și printr-o distanță mai mare între capetele lanțului. Deosebit de importantă este însă flexibilitatea catenei; pentru o anumită valoare a lungimii lanțului, cu cât catena este mai extinsă (flexibilitate scăzută), cu atât r este mai mare [87].

În macromoleculile reale, rotația este împiedicată într-o oarecare măsură de atomi nelegați chimic între ei (ex. substituenți) aparținând aceleiași catene, sau unei catene diferite.

În consecință , dimensiunile reale ale ghemurilor macromoleculare sunt mai mari decât cele care rezultă atunci când se ia în considerație modelul lanțului liber compus [118] .

Într-un lanț polimer cu o lungime suficient de mare , nu există o interdependență între pozițiile unor unități suficient de depărtate una de alta ; o porțiune de lanț al cărui aranjament spațial este independent de pozițiile vecine , poarta denumirea de segment de lanț [90] .

I.2.2.2. Stările fizice ale polimerilor

Întrucât macromoleculele au o conformație de ghem statistic dezordonat , polimerii se află de obicei în stare amorfă . Substanțele se pot găsi în una din cele trei stări fizice : solidă , lichidă și gazoasă .

Starea solidă implică prezența unor rețele cristaline . În nodurile rețelei cristaline se pot afla atomi , ioni sau molecule ; acest mod de aranjare compacta determină marea rezistență la deformare opusă de către corpurile solide [87,128] .

În schimb , gazele sunt caracterizate printr-o mare libertate de mișcare a moleculelor , între care există distanțe cu mult mai mari decât dimensiunile moleculelor ; aceste caracteristici structurale determină proprietățile gazelor (compresibilitate , lipsa formei și volumului propriu) [87].

Starea lichidă este o stare intermediară , între cea solidă și cea gazoasă , fiind asemănătoare gazelor în ceea ce privește mobilitatea moleculelor și similară cu solidele în privința densității . Stările lichide îi corespund două faze (lichid “ adevărat” și amorf) . Lichidele adevărate sunt caracterizate de mișcarea relativ ușoară a moleculelor componente , fapt ce permite curgerea . Faza amorfă este adesea numită “ lichid subrăcit” deoarece , deși în aparență corpul este solid , modul de aranjare al moleculelor este relativ dezordonat , întocmai ca la lichide . Sticla , smoala , ceara , sunt corpuri amorfe tipice ; deoarece sticla este un corp amorf , se spune adesea despre multe corpuri amorfe că sunt sticloase [12,89] .

Polimerii se află în majoritatea cazurilor în fază amorfă ; în cadrul acestei faze se disting , datorită implicațiilor introduse de existența lanțului macromolecular , trei tipuri și anume : faza sticloasă , înalt – elastică și fluid – vâscoasă . Forțele mari de coeziune între macromolecule fac imposibilă existența polimerilor în faza gazoasă [89] .

În tabelul următor sunt prezentate stările fizice și fazele polimere :

Tabelul I 1

Starea fizică	Faza	Faza polimeră
Solidă	Cristalină	Cristalină
Lichidă	Lichid " adevărat "	-
	Amorfă	Sticloasă ; înalt – elastică ; fluid - vâscoasă
Gazoasă	Gazoasă	-

Pentru a putea diferenția una de alta , faza sticloasă , înalt – elastică și fluid – vâscoasă , se introduce noțiunea de curbă termomecanică ; aceasta este un grafic ce reprezintă variația deformării unei epruvete confecționate dintr-un polimer , în funcție de temperatură , pentru un efort de deformare constant și într-un timp dat . Aspectul general al unei curbe termomecanice pentru polimeri , este prezentată în figura următoare :

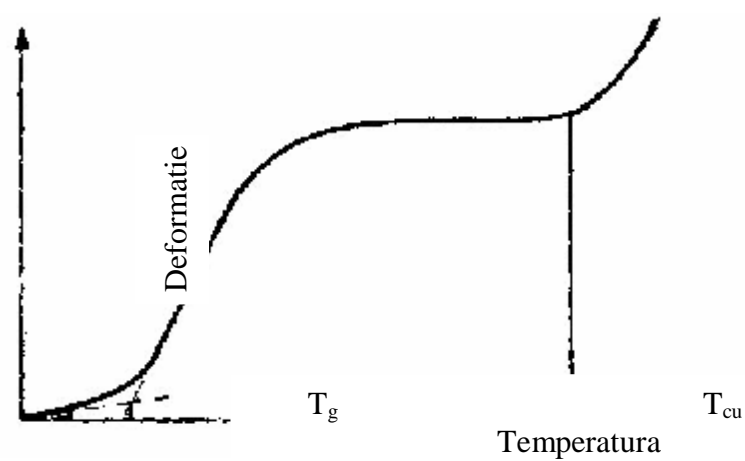


Fig. I 1 - aspectul general al unei curbe termomecanice pentru polimeri

La temperaturi scăzute , deformările sunt foarte mici și au un caracter reversibil. Începând cu o anumită temperatură (T_g) , deformarea crește apreciabil .

T_g – reprezintă temperatura stării sticloase și marchează diferența între două faze (faza sticloasă și faza înalt – elastică) , cea de-a doua fiind caracterizată prin proprietăți mecanice deosebite .

Sub T_g polimerii se comportă ca mase sticloase , iar peste T_g , ca elastomeri; deformarea înalt – elastică ce apare peste T_g are de asemenea un caracter reversibil . Folosirea termenului de deformare înalt – elastică (la cauciucuri) , în locul termenului de deformare elastică (la oțeluri) , subliniază diferența cantitativă între aceste tipuri de deformări , între care există și importante deosebiri calitative [128] .

Urmărind curba termomecanică din figura prezentată mai sus , se observă că , creșterea în continuare a temperaturii nu determină o schimbare semnificativă a deformării înalt-elastice . La temperatura de curgere (T_{cu}) se trece de la domeniul înalt-elastic , la cel fluid-vâscos ; începând cu această temperatură , pe lângă deformarea înalt-elastică apare o deformare ireversibilă datorate curgerii fluid-vâscoase .

T_g și T_{cu} reprezintă de fapt intervale de temperatură și nu puncte fixe ; sub T_g macromoleculele se află într-o stare “înghețată “ , nefiind posibilă nici măcar mișcarea segmentelor . Peste T_g , deși macromolecula în întregul sau nu se poate mișca , segmentele au libertate de mișcare , participând la mișcarea termică . În momentul în care întreaga macromolecula devine mobilă , înseamnă că s-a atins temperatura de curgere ; toate aceste transformări au un caracter continuu [12,128] .

În principiu , orice polimer este caracterizat de o pereche de valori T_g și T_{cu} și poate fi adus (prin modificarea temperaturii) în oricare din cele trei faze amorfe : sticloasă , înalt-elastică și fluid-vâscoasă . Acei polimeri pentru care temperatura obișnuită se află între T_g și T_{cu} sunt denumiți cauciucuri sau elastomeri [12,119] .

Un elastomer își menține proprietatea de înaltă elasticitate atâta vreme cât se află la o temperatură mai înaltă decât T_g ; de exemplu , la poliizoprenul 1,4 cis , $T_g = - 70 \text{ } ^\circ\text{C}$, iar la polibutadiena 1,4 cis , temperatura de tranziție sticloasă este circa $- 100 \text{ } ^\circ\text{C}$. Dacă cauciucul este răcit la temperaturi foarte scăzute , acesta își pierde proprietățile elastice . De exemplu , dacă un elastomer este răcit în azot lichid ($- 196 \text{ } ^\circ\text{C}$) , materialul devine neelastice și casant , încât poate fi spart cu ciocanul . Pe de altă parte , încălzirea unui cauciuc la o temperatură mai mare decât T_{cu} , determină curgerea materialului , ceea ce ușurează prelucrarea acestuia [89,119] .

Valoarea T_g depinde de natura chimică a polimerului . Astfel , cauciucurile tipice au în general macromolecule lineare flexibile , lipsite de substituenți voluminoși sau ramificații ; pentru astfel de polimeri cu catenă flexibilă , mișcarea segmentelor începe înca de la temperaturi scăzute (T_g mic) , astfel încât la temperatură ambiantă se vor afla în stare înalt-elastică . Introducerea unor unități structurale cu substituenți voluminoși ridică valoarea T_g ; un exemplu în acest sens este furnizat de cauciucul butadien-stirenice .

Dacă elastomerul conține 30 % stiren , atunci $T_g = - 72 \text{ C}$, în timp ce pentru 90 % stiren , valoarea T_g crește la $+ 34 \text{ C}$; astfel , la 0 C , primul produs se comportă ca un cauciuc , în timp ce al doilea ca o masă plastică . [89] .

La deformarea cauciucurilor se mai observă că volumul materialului rămâne neschimbat în timpul deformării ; acest fapt indică menținerea constantă a distanțelor între particule .

Macromoleculele ce alcătuiesc polimerul în stare înalt-elastică au o mobilitate foarte mică datorită dimensiunilor foarte mari ; întrucât cauciucurile se află peste T_g , segmentele de lanț se găsesc în mișcare termică , producând flexibilitatea lanțurilor . Așa cum s-a aratat anterior , catena macromoleculară flexibilă are forma unui ghem încolăcit . Sub influența unor forțe exterioare are loc descolăcirea ghemurilor macromoleculare , ceea ce are drept consecință întinderea catenei polimere ; acest proces necesită forțe mici , dar care produc alungiri mari . La îndepărtarea sarcinii exterioare , mișcarea termică a segmentelor readuce lanțul polimer la forma sa inițială .

Așadar , fenomenul elastic descris mai sus este perfect reversibil . Dacă se folosesc forțe deformatoare mari este însă posibil ca macromoleculele să se deplaseze una față de alta , având loc o curgere , adică o deformare ireversibilă . Pentru un cauciuc slab reticulat (între macromolecule există un număr mic de legături chimice) nu poate avea loc decât deformarea înalt-elastică , întrucât legăturile (punțile) dintre macromolecule împiedică curgerea . O catenă polimeră lineară poate fi trecută într-o structură tridimensională , prin formarea de legături chimice între catene ; fenomenul este cunoscut sub denumirea de reticulare [119] .

În cazul cauciucurilor , procesul de reticulare capătă denumirea de vulcanizare . Dacă un elastomer este prelucrat la o temperatură peste T_{cu} , atunci pe lângă proprietățile înalt-elastice apare și deformarea de curgere ireversibilă ; asemenea corpuri se numesc vasco-elastice [12] .

Pentru ca un polimer să se comporte ca un bun elastomer este necesar ca intervalul $T_g - T_{cu}$ să fie cât mai larg ; astfel de polimeri trebuie să prezinte catene lineare flexibile . Cel mai cunoscut elastomer și totodată primul care a fost utilizat este desigur cauciucul natural .

I.2.3. Proprietățile cauciucului natural

În cap. I.2.2 , s-a arătat că polimerilor le corespund faze amorfe (sticloasă , înalt-elastică , fluid-vâscoasă) ; dacă macromoleculele unor polimeri au o structură foarte regulată , atunci există posibilitatea cristalizării acestora . Acest fenomen apare și pentru cauciucul natural , în cazul stocării îndelungate la temperaturi sub $+ 5 \text{ C}$. Cauciucul natural cristalizat (înghețat)

are un aspect albicios și se întărește (este neelastic) . La încălzirea peste temperatura de topire (aprox. + 20 C) nu are loc trecerea în faza lichidă , ca în cazul topirii adevărate , ci revenirea în starea înalt-elastică. În cazul cauciucului vulcanizat (reticulat) posibilitatea cristalizării este mult diminuată , deoarece mobilitatea macromoleculelor este scăzută , datorită punților între catene [89] .

Așa cum s-a menționat în I.1 , gutaperca și balata sunt de asemenea produși naturali ; gutaperca se obține din frunzele și ramurile tinere ale arbuștilor *Palakuium* și *Payena* . Procedeu de extracție constă în principiu din îndepărtarea masei lemnoase de latexuri , de regulă în absența aerului . Atât gutaperca , cât și balata se prezintă ca materiale alb – cenușii , mai puțin elastice decât cauciucul natural , apropiindu-se mai mult de plastomeri decât de polimerii înalt-elastici . Întrucât poli –(1-4 trans)- izoprenul conține o dublă legătură la fiecare unitate structurală , gutaperca și balata pot fi vulcanizate cu sulf ; în ultima perioadă însă , importanța practică a acestor produși s-a diminuat pe piață [13] .

I.2.3.1. Proprietățile chimice și compușii cauciucului natural

Proprietățile chimice ale cauciucului natural se bazează pe prezența dublei legături în unitatea structurală provenită de la izopren . Această legătură poate participa la reacții de adiție , polimerizare , substituție , reticulare .

Un exemplu privind capacitatea de polimerizare este oferit de obținerea unor produși (copolimeri grefați) cu denumirea comercială de Hevea plus ; aceștia se obțin prin copolimerizarea cauciucului natural , aflat încă în faza de latex , cu stiren , acrilonitril sau metacrilat de metil [90] .

Cauciucul natural adăunează clor , obținându-se clorcauciucul ; acesta are bune proprietăți termo și electroizolante . Conținutul mare în clor (68 %) face ca clorcauciucul să fie neinflamabil ; proprietățile sale ignifuge și electroizolante determină utilizarea sa în scopuri electrotehnice .

Soluțiile de clorcauciuc constituie adezivi buni (pentru metale) ; de asemenea , din soluții se obțin pelicule (diverse variante de de lacuri și vopsele) , țesături impregnate , etc . Adiția acidului clorhidric la cauciucul natural conduce la formarea cauciucului hidroclorurat ; acest produs conține mai puțin clor decât clorcauciucul , este solubil în benzen , toluen , dar nu și în benzină . Utilizarea cauciucului hidroclorurat se leagă de obținerea , cu sau fără plastifianți ,

a unor foi transparente (pliofilm) [90] .

O altă reacție de adiție pe care o pot suferi dublele legături din cauciucul natural , este hidrogenarea . Aceasta se realizează cu hidrogen molecular , sub presiune și în prezența unor catalizatori specifici (nichel) . Materialul rezultat este transparent și lipicios , utilizându-se de exemplu pentru impregnarea țesăturilor folosite la confecționarea curelelor .

Pe lângă proprietățile legate de prezența dublei legături , este necesar să se ia în considerare reactivitatea în poziția alilică (gruparea CH₂ , vecină cu dubla legătură) ; astfel , atomii de hidrogen legați de carbonul alfa – metilenic se pot rupe sub influența energiei termice (caldură) sau radiante (inclusiv radiație luminoasă) , formându-se radicali , care în prezența oxigenului atmosferic pot suferi diverse alte reacții . În consecință , în urma procesului de oxidare au loc modificări profunde ale structurii cauciucului natural , apărând atât noi grupe funcționale oxigenate (peroxid , hidroxil) pe catena principală , cât și unele punți ce determină o reticulare parțială [12] . Oxidarea cauciucului natural prezintă două tipuri de probleme practice . Pe de o parte , este vorba de procesul natural de “ îmbătrânire “ a cauciucului natural . În urma oxidării în prezența oxigenului și în special a ozonului (de altfel oxidarea totală cu ozon a servit la stabilirea structurii cauciucului natural), proces accelerat în prezența luminii și în special a radiației ultraviolete , proprietățile fizico-mecanice ale cauciucului natural se înrăutățesc ; pentru a împiedica acest fenomen nedorit , în cauciuc se înglobează substanțe denumite antioxidanți (agenți de protecție) .

Alteori însă , procesul de oxidare este dirijat pentru obținerea unor noi sorturi de cauciuc . Acestea se obțin prin oxidarea în aer , în prezența unor catalizatori (naftenați sau săpunuri ale unor metale tranzitionale) și sunt utilizați în general pentru obținerea de lacuri , vopsele , izolații electrice , adeseori în amestec cu ulei de in sau nitrat de celuloză. [28] .

O reacție cu un mecanism complex este ciclizarea cauciucului . În anumite condiții (tratarea cu acid sulfuric , acizi sulfonici , tetraclorura de staniu) , cauciucul natural suferă ciclizări . Întrucât masa moleculară a cauciucului nu se modifică foarte mult , se presupune că procesul constă într-o ciclizare intramoleculară (nu se formează punți între moleculele vecine) , cu participarea dublei legături . Producții rezultați (ciclocauciucul) nu mai au un caracter nesaturat și sunt folosiți sub denumirea generică de Termopren la obținerea unor adezivi (rezistenți la acizi , buni pentru lipirea cauciucului pe metale) , lacuri , izolații electrice [12] .

Din cele de mai sus rezultă că proprietățile chimice ale cauciucului natural sunt date atât de dubla legătură C=C cât și de atomul de carbon aflat în poziție alilică.Cea mai importantă reacție chimică a cauciucului însă , reacție la care paricipă ambele poziții reactive,

este reticularea (vulcanizarea) .

I.3. Șarje . Materiale auxiliare

Cauciucurile se întrebunțează foarte rar ca atare . Toate obiectele finite ce conțin cauciuc rezultă prin prelucrarea unor amestecuri în care se înglobează , în afara cauciucului :

I.4.1. Șarje active și inactive

I.4.2. Plastifianți

I.4.3. Coloranți

I.4.4. Antioxidanți și antiozonanți

I.4.5. Agenți de vulcanizare

I.4.6. Acceleratori și retarderi

I.4.7. Activatori și întârziatori

Pe lângă toate acestea , în componența celor mai multe articole pe bază de cauciuc (anvelope , benzi , furtunuri , curele) intră :

I.4.8. Materiale textile

I.4.9. Materiale metalice .

I.3.1. Șarje active și inactive

Sunt materiale sub formă de pulberi fine care se introduc în amestecuri pentru îmbunătățirea proprietăților și reducerea prețului de cost al amestecurilor .

Unele șarje ca *barita* , *oxidul de magneziu sau plumb* , *creta* , au numai rolul de a ieftini receptura și se numesc *șarje inactive* (inerte) sau materiale de umplură [128] .

Barita ($BaSO_4$) se obține din mineralul natural baritină . Barita are o densitate mare ($3,95 - 4,59 \text{ g/cm}^3$) și se adaugă în amestecuri destinate fabricării unor produse de cauciuc rezistente în mediu acid . De asemenea , barita intră în compoziția amestecurilor pentru articole tehnice folosite în industria alimentară .

Oxidul de plumb se utilizează la fabricarea unor articole de cauciuc care rețin radiațiile X (Roentgen) . Oxidul de plumb introdus în amestecuri pe bază de policloropren , reduce absorbția de apă .

Oxidul de magneziu (MgO , magnezie calcinată) are rol de activator pentru unii acceleratori de vulcanizare , ca și de neutralizare a acidului clorhidric produs în timpul

vulcanizării cauciucului policloroprenic .

Creta este un material de umplutură foarte răspândit în industria de prelucrare a cauciucului și conține până la 99 % carbonat de calciu , restul fiind oxizi de aluminiu , siliciu, fier . Creta este folosită ca material de umplere pentru cauciucuri butadien-stirenice (covoare , furtunuri) ; dispersarea carbonatului de calciu în amestecuri este ușurată de prezența acidului stearic .

Șarjele active (*negrul de fum* , *silicea coloidală*) contribuie la îmbunătățirea unor proprietăți mecanice ca rezistența la tracțiune , forfecare , abraziune , solicitări repetate ; procesul de întărire al amestecurilor de cauciuc în prezența ingredientelor active este uneori denumit ranforsare . Fenomenul de ranforsare este produs de interacțiunile de natură fizică și chimică ce au loc între cauciuc și șarja activă [128] .

Principala șarjă activă pentru majoritatea articolelor de cauciuc este *negrul de fum* care îndeplinește concomitent rolul de material de ranforsare , de umplutură și colorare . Negrul de fum se obține prin arderea incompletă a hidrocarburilor ; materia primă este furnizată fie de gazele naturale , fie de unele produse petroliere . În funcție de metoda de preparare a negrului de fum se disting trei tipuri principale : de furnal , de canal și termic (de disociere) ; uneori se folosește și un al patrulea tip de negru de fum provenit prin descompunerea acetilenei . Deși la prima vedere s-ar părea că negrul de fum este compus în întregime din carbon , în realitate există mici cantități de hidrogen , oxigen (în special adsorbit de particule) , sulf și săruri minerale (cenușă) ; de regulă , conținutul de carbon depășește 98 % la toate tipurile – furnal și termic și 95 % pentru negrul de fum de canal [112] . Principalele caracteristici ale negrului de fum sunt dimensiunea medie a particulelor (și deci suprafața acestora) , forma suprafeței , structura și activitatea fizico-chimică superficială . Rolul negrului de fum în amestecurile de cauciuc este complex . În general se consideră că în amestecurile cauciuc – șarjă este necesar ca ingredientul să fie compatibil cu polimerul ; cu alte cuvinte cauciucul trebuie să umecteze suprafața particulei de ingredient . Întrucât negrul de fum și cauciucul sunt faze diferite , la interfață acționează forțe de tensiune interfacială . Tocmai pentru a îmbunătăți contactul negru de fum – polimer se utilizează plastifianți polari de tipul acidului stearic , acizilor grași sintetici care ușurează fenomenul de umectare . Cu cât dimensiunea particulelor de negru de fum este mai mică , cu atât suprafața de contact ingredient – polimer este mai mare , iar sistemul mai stabil și mai rezistent din punct de vedere mecanic [129] . *Silicea coloidală* (SiO_2) se obține prin trecerea diversilor silicați în acid silicic , care la rândul său precipită în anumite condiții formând SiO_2 ; acțiunea ranforsantă a silicei este similară cu cea a negrului de fum activ . Deoarece

prețul de cost este mai mare decât al negrului de fum , utilizarea sa este oarecum limitată .

I.3.2. Plastifianți

Plastifianții (emolienții) se introduc în compoziția rețetelor de cauciuc pentru îmbunătățirea elasticității și a rezistenței la temperaturi scăzute ; de asemenea procesul de prelucrare (malaxare , vălțuire , extrudare) este ușurat considerabil în prezența plastifianților . Prezența plastifianților (emolienților) determină modificarea unor proprietăți ca rezistența mecanică , elasticitatea , proprietățile dielectrice . Astfel se produce o creștere a elasticității , în timp ce rezistența la tracțiune a polimerului scade. Plastifianții determină micșorarea durității amestecurilor , a modului de elasticitate , rezistenței la sfâșiere , abraziune , oboseală . În general amestecurile polimere plastifiate prezintă proprietăți dielectrice mai slabe decât pentru polimerii neplastifiați [15] . Un bun plastifiant trebuie să se disperseze omogen în amestec , deci trebuie să fie compatibil cu elastomerul . Plastifiantul lichid se amestecă cu cauciucul în utilaje speciale (malaxoare) sub influența unor eforturi de forfecare mari și la temperaturi destul de ridicate , rezultând într-o primă etapă un amestec omogen . Acest amestec poate fi însă stabil sau nu . Dacă plastifiantul este compatibil cu cauciucul , atunci amestecul este stabil . Dacă dimpotrivă , plastifiantul nu are afinitate față de cauciuc , atunci se separă din amestec ; având în vedere că vâscozitatea amestecului este mare , această separare are loc lent , în timp și poartă denumirea de exudare [128] .

I.3.3. Coloranți

În multe produse din amestecuri de cauciuc , culoarea produsului finit este dată de materialul de umplutură . Un mare număr de produse se obțin din amestecuri ce conțin negru de fum , fiind deci negre . În funcție de necesități se produc articole colorate , motiv pentru care în amestec trebuie introduse diverse cantități de colorant (pigmenți) . Un colorant util în amestecurile de cauciuc trebuie să îndeplinească o serie de condiții [15] :

a) putere mare de colorare care să acopere culoarea celorlalte ingrediente , ca și o bună dispersare în cauciuc . Cu cât dispersarea în cauciuc este mai completă , culoarea este mai intensă ; acest fapt implică o bună compatibilitate colorant – cauciuc. Pentru a se asigura o dispersare cât mai bună , coloranții se introduc sub formă de pulberi , paste sau dispersii .

b) pigmentul trebuie să prezinte o mare stabilitate chimică ; în primul rând , un bun

colorant este rezistent la aer , lumină , umiditate , caldură . Pe de altă parte , colorantul nu trebuie să reacționeze cu celelalte materii prime prezente în amestec , să nu favorizeze îmbătrânirea cauciucului în condiții de exploatare .

I.3.4. Antioxidanți și antiozonanți ; agenți peptizanți

Cauciucul sau produsele finite din cauciuc suferă în timp o serie de modificări ale proprietăților fizico-mecanice inițiale . În cazul cauciucului natural brut , crește lipiciozitatea acestuia , permeabilitatea la gaze , iar proprietățile legate de înalta elasticitate se înrăutățesc ; această comportare se datorează ruperii macromoleculilor de cauciuc și deci micșorării masei moleculare [47] . Dimpotrivă , cauciucul sintetic devine mai dur și mai friabil ; în acest caz are loc și ruperea și reticularea macromoleculilor cauciucului . În cazul obiectelor vulcanizate de cauciuc , în timp apar crapături , scad proprietățile fizico-mecanice , cresc duritatea și fragilitatea . Toate aceste fenomene poartă denumirea de îmbătrânire naturală a cauciucului .

Îmbătrânirea cauciucului este un fenomen complex care este favorizat de lumină , caldură , prezența unor metale grele (Co , Cu , Mn) și este influențat de suprafața de contact cu atmosfera , natura cauciucului și condițiile de exploatare (solicitări mecanice repetate , temperatură , umiditate , prezența unor agenți corozivi) ; cauciucul butilic este mai puțin sensibil la îmbătrânire decât cauciucul natural . Se mai știe însă [15] că îmbătrânirea cauciucului se datorează reacției sale cu oxigenul atmosferic . Procesul de îmbătrânire poate fi privit ca o degradare oxidativă , care are ca efect , pe de o parte ruperea catenelor macromoleculare , iar pe de alta , a punților de sulf existente în vulcanizate [58] .

În procesul de îmbătrânire naturală mult mai activ decât oxigenul este ozonul (O₃) . Ozonul se găsește în cantități foarte mici în atmosferă la nivelul solului (concentrația de ozon devine importantă numai la înălțimi mari) ; cu toate acestea ozonul se poate forma din oxigenul atmosferic în anumite condiții , un exemplu fiind acela al descărcărilor electrice . Ozonul fiind un oxidant mai puternic decât oxigenul , produce îmbătrânirea rapidă a cauciucurilor nesaturate (ce conțin dublă legătură) și mai puțin a celor saturate (cu simplă legătură) [105] .

În practică , în amestecurile de cauciuc se adaugă substanțe care să asigure protecția cauciucului împotriva acțiunii oxigenului și a ozonului . o primă categorie de substanțe protectoare sunt agenții de natură fizică . Parafinele , ceara , cerezina sau ozocherita se introduc în amestecuri de cauciuc pentru formarea unor pelicule subțiri protectoare ; fiind vorba de compoziții ce conțin în special hidrocarburi parafinice (alcani) , care nu prezintă o

compatibilitate foarte bună cu cauciucul , acestea migrează la suprafața obiectului de cauciuc , formând o peliculă ce împiedică pătrunderea oxigenului în întreaga masă a produsului .

Agenții protectori de suprafață trebuie să fie însoțiți de prezența unui antioxidant dispersat în întreaga masă a obiectului de cauciuc ; necesitatea antioxidantilor devine evidentă la acele produse care supuse unor solicitări mecanice repetate formează crăpături în pelicula subțire protectoare , ceea ce deschide drum oxigenului în interiorul obiectului de cauciuc .

Antioxidanții (antiozonanții) sunt substanțe reducătoare (care se pot oxida ușor) de tipul fenolilor sau aminelor ; aceste substanțe reacționează cu oxigenul , ozonul sau hidroperoxizii (formați de aceștia) , împiedicându-se astfel procesele de distrucție oxidativă ale cauciucului . Distrugerea peroxizilor implică formarea unor produși mai stabili , care nu mai pot genera radicali liberi activi . [105] .

Antioxidanții și antiozonanții previn ruperea catenelor macromoleculare și deci micșorarea masei moleculare a cauciucului . Uneori însă , este necesară tocmai o astfel de rupere a catenelor macromoleculare . Dacă un cauciuc brut are o plasticitate prea mică , atunci acesta este supus unei operații de masticare în malaxoare [28] ; în timpul acestui proces are loc ruperea (mecano-chimică) a catenelor polimerului rezultând un cauciuc cu masa moleculară mai mică , deci cu plasticitate mai mare , potrivită operațiilor ulterioare de prelucrare . Acest proces necesită un timp relativ îndelungat ca și un consum mare de energie . S-a constatat că în prezența unor cantități foarte mici de substanțe denumite peptizanți , timpul de masticare necesar pentru obținerea unei anumite plasticități poate fi redus considerabil . Principalii peptizanți utilizați sunt : mercaptanii și sărurile acestora ; triclorotiofenol și sarea de zinc a acestuia ; pentaclortiofenol și sarea sa de zinc ; disulfuri ; hidrazine ; fenoli și naftoli ; nitrozoderivați .

În cadrul degradării mecano-chimice (masticare) procesul de rupere al lanțului macromolecular este favorizat de prezența oxigenului , întocmai ca în cazul îmbătrânirii cauciucului . Peptizanții accelerează mult acest proces distructiv (**fiind folosiți și în obținerea cauciucului regenerat**) [28] , funcționând drept captatori de radicali ; în acest mod radicalii formați mecano-chimic în prezența oxigenului sunt transformați în catene mai scurte , nemaexistând posibilitatea recombinației acestora . Este important de subliniat că peptizanții au o acțiune specifică față de anumite tipuri de cauciuc și că pentru fiecare peptizant există un interval optim de acțiune .

I.3.5. Agenți de vulcanizare

Cauciucurile naturale și sintetice sunt polimeri cu catene lineare lungi . Amestecurile pe bază de elastomeri având drept principal component cauciucul prezintă proprietatea de plasticitate . Reticularea elastomerilor constă în formarea unor legături stabile între lanțurile macromoleculare , care formează astfel o adevărată rețea în interiorul careia se află cuprinse toate celelalte ingrediente ale amestecului . Ca urmare a reticulării , amestecurile își pierd însușirile plastice , rezultând obiecte finite cu proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite ; principala caracteristică a produșilor rezultați o constituie elasticitatea . Operația prin care se realizează procesul de reticulare și anume vulcanizarea [58] reprezintă un ansamblu complex de fenomene fizico-chimice . Substanțele care realizează sau determina formarea unor legături (punți) între macromoleculele de cauciuc poartă denumirea de agenți de vulcanizare .

Cel mai cunoscut agent de vulcanizare este sulfurul ; în funcție de modul de prelucrare al acestuia se cunosc mai multe sortimente : sulfurul fin măcinat , sublimat , precipitat , coloidal . Cantitatea de sulfur introdusă în amestecuri este cuprinsă de obicei între 1-3 părți la 100 părți cauciuc.

Sulfurul (și acceleratorii) se introduc în amestecuri (intermediare) prin vâlțuire ; amestecurile ce conțin sulfur și acceleratori sunt cunoscute sub denumirea de « amestecuri definitive » . Ca și în cazul altor ingrediente , înglobarea sulfurului în amestecuri ridică problema comptabilității . Deși în amestecul prelucrat la cald sulfurul se poate dizolva bine în cauciuc , uneori la răcirea amestecului are loc o separare parțială a sulfurului care exudează [90] . Pentru înlăturarea acestei deficiențe , pe lângă tipurile de sulfur menționate anterior se folosește sulfurul insolubil în cauciuc ; sulfurul insolubil se dispersează bine în cauciuc și are același efect de vulcanizare ca și cel solubil . Includerea sulfurului în amestec trebuie realizată la temperaturi nu prea ridicate; în acest mod se previne exudarea cât și vulcanizarea prematură .

Alți agenți de vulcanizare sunt azoderivații , diazoaminobenzenul , rășinile fenol-formaldehidice . [58] .

I.3.6. Acceleratori de vulcanizare

Acceleratorii de vulcanizare sunt substanțe care în prezența sulfurului măresc viteza de vulcanizare , măresc platoul de vulcanizare , determină creșterea eficienței folosirii sulfurului în vulcanizate și totodată îmbunătățesc proprietățile produselor finite [108] .

. Acceleratorii sunt produse solide (granule sau pulberi) sau lichide vâscoase ; în unele cazuri pentru a ușura înglobarea și a uniformiza dispersarea acceleratorilor , se fac preamestecuri cauciuc - acceleratori . Un bun accelerator trebuie să îndeplinească o serie de condiții : să prezinte o bună stabilitate chimică (deci să nu reacționeze cu nici unul din componenții amestecului în procesele de prelucrare ce preced vulcanizarea) ; să nu fie toxic ; să nu confere produsului o culoare sau miros neplăcut ; să fie compatibil cu cauciucul , formând amestecuri omogene .

Din punct de vedere aplicativ , acceleratorii organici se clasifică după viteza cu care acționează în : acceleratori lenți , semilenți (medii) , rapizi , rapid-întârziați și ultrarapizi . Această clasificare este simplistă , deoarece acceleratori aparținând aceleiași clase chimice pot prezenta activități diferite . Pe de altă parte , în practică se folosesc amestecuri de acceleratori ; deseori se constată o activare reciprocă (efect sinergic) în sensul că efectul global înregistrat este mai mare decât suma efectelor individuale .

Cantitatea de acceleratori variază în general între 0,2 – 2,5 parti la 100 parti cauciuc , în funcție de natura elastomerului , de rețeta amestecului , condițiile (timp , temperatura) de vulcanizare [128] .

I.3.7. Activatori și întârzietori (retarderi)

Procesul de vulcanizare este deosebit de complex ; în reacțiile care conduc la formarea punților între macromoleculele de cauciuc , în afara elastomerilor , sulfului și acceleratorilor , pot participa și alte substanțe . În cazul în care acestea din urmă sporesc acțiunea acceleratorilor , sunt denumite activatori [109] . Cel mai cunoscut activator al vulcanizării este oxidul de zinc . Acesta poate reacționa cu unii acceleratori cu formarea unor săruri de zinc sau a hidrogenului sulfurat (rezultă ZnS) ce se degajă în timpul procesului de vulcanizare . Zincul introdus sub formă de stearat sau naftenat de zinc reprezintă de asemenea un activator ; de altfel , în majoritatea rețetelor , oxidul de zinc se adaugă în cuplu cu acidul stearic .

I.3.8. Materiale textile

Materialele textile intră în componența celor mai multe articole pe bază de cauciuc : anvelope , benzi , furtunuri , curele , bunuri de consum . Pentru unele produse ca articole sanitare , camere de aer , anumite garnituri , nu se folosesc materiale textile .

Există o mare varietate de materiale textile utilizate la fabricarea articolelor de cauciuc , ca de exemplu țesături , rețele cord , șnur (cablu) sau chiar articole nețesute. Introducerea materialelor textile conferă produselor finite durabilitate sporită, proprietăți mecanice superioare , precum și alte calități pe care acestea nu le-ar putea avea , dacă ar fi constituite exclusiv din cauciuc . Pentru multe produse , materialul textil reprezintă de fapt structura de rezistență a piesei respective [101] . Clasificarea uzuală a fibrelor , din punct de vedere al provenienței , este în fibre naturale și fibre chimice . Acestea din urmă se împart în fibre artificiale (obținute prin modificarea unui produs natural , de obicei celuloza) și fibre sintetice .

I.3.9. Materiale de natură metalică

Într-o serie de sectoare ale industriei prelucrătoare de cauciuc (anvelope ,benzi transportoare) cordul textil este tot mai mult înlocuit cu cord metalic ; în cazul anvelopelor , trecerea de la cord textil la cord metalic reprezintă o importanta etapă evolutivă . Cordul metalic este caracterizat de o mare rezistență la rupere , care nu variază cu temperatura . Cordul metalic este confecționat din oțeluri aliate ; cablurile au diferite grosimi , cu cât secțiunea transversală a cablului este mai mare , cu atât rezistența la rupere crește . Deoarece rețelele de cord metalic sunt relativ rigide , prin însăși natura lor , este necesar ca fiecare cablu să fie perfect linear , iar rețeaua regulată , pentru ca eforturile deformatoare să fie preluate cât mai uniform [101] .

Sârmele de oțel folosite la confecționarea tabloanelor de anvelope trebuie să prezinte o mare stabilitate dimensională (să nu se îndoie) la temperaturile și presiunile la care sunt supuse în timpul operației de vulcanizare . Cablul împletit , folosit în acest scop , are o rezistență mai bună . Creșterea aderenței la cauciuc se realizează prin acoperirea sârmelor cu cupru sau alamă .

Valvele metalice confecționate din oțel (cuprat) sau alamă se folosesc la camerele de aer ; înainte montării pe camerele de aer , valvele se degresează , decapează și sunt ulterior cauciucate .

Varietatea materialelor auxiliare de natură metalică folosite în industria prelucrătoare de cauciuc este mare , pe măsura diversității obiectelor fabricate . Principala problemă ridicată de utilizarea materialelor metalice este cea a adeziunii între material și cauciuc . Pentru realizarea unei bune adeziuni se aplică diferite metode , ca formarea de strat de ebonita , de alamă sau aplicarea unor adezivi (de exemplu pe bază de izocianați) .Dintre metale , alama prezintă cea mai mare adeziune pentru cauciuc .

I.4. Vulcanizarea

Așa cum s-a precizat în cap. I.2.2 , polimerii aflați la o temperatură cuprinsă între T_g și T_{cu} , prezintă proprietăți înalt-elastice ; la încălzirea peste T_{cu} apare și deformarea ireversibilă , de curgere ; aceste reguli sunt valabile pentru polimerii ce au catene lineare . Dacă moleculele sunt legate între ele prin legături chimice , chiar dacă densitatea acestora nu e mare , se formează o rețea tridimensională , cu alte cuvinte un polimer reticulat . În acest caz , macromoleculele inițiale nu se mai pot deplasa una față de alta , astfel că deformarea ireversibilă dispare ; întrucât segmentele macromoleculare își păstrează mobilitatea , proprietățile înalt-elastice se mențin și la cauciucurile slab reticulate [108] ; reticularea elastomerilor poartă denumirea de vulcanizare .

Primele vulcanizări au fost realizate de către Charles Goodyear în 1839 , folosind sulful ca agent de reticulare [58] . În principiu , această metodă a rămas și astăzi ca fiind cel mai răspândit procedeu , cu deosebirea că în afară de sulf se folosesc pe scară largă acceleratorii .

Vulcanizarea cu sulf și acceleratori constă în esență în reacția dintre sulf și elastomer ; acest fenomen este însoțit de alte reacții chimice (termooxidare , depolimerizare) și procese fizice . Molecula de sulf are opt atomi legați într-un ciclu prin legături covalente ; ruperea unei legături ca urmare a primirii de energie termică (caldură) , conduce la formarea unui biradical ($\cdot S - (S)_6 - S \cdot$) .

Scindarea poate continua , rezultând radicali $\cdot S - S_x - S \cdot$, unde $x < 6$. Mulți acceleratori conțin de asemenea legături labile ca $S - N$ (în sulfenamide) , $S - S$ (disulfură de tiuram) , $C - S$ sau $S - Zn$. Ruperea termică , homolitică a oricărei legături conduce la formarea a doi radicali ; de exemplu , o disulfură ($R - S - S - R$) scindează la încălzire , rezultând radicali ($2R - S \cdot$) [74,125]. În consecință , pe lângă radicalii formați de sulf , acceleratorii formează de asemenea radicali ; un exemplu în acest sens îl constituie disulfura de tiuram care poate vulcaniza cauciucul , chiar în absența sulfurii .

Într-un flux tehnologic , vulcanizarea este ultima operație care se execută pentru obținerea produsului finit . Astfel , desfășurarea corespunzătoare a procesului de vulcanizare determină în ultimă instanță calitatea produsului finit . Pentru un amestec dat principalii parametri tehnologici sunt temperatura , presiunea și timpul de vulcanizare .

Alți factori care influențează calitatea produselor vulcanizate (în afara compoziției amestecului) sunt forma și dimensiunile obiectului supus operației de vulcanizare , forma și construcția matritelor , natura agentului termic și tipul tehnologiei de vulcanizare . Modul de

desfășurare al procesului de vulcanizare în timp , așa cum este prescris de o anumită tehnologie , poartă denumirea de ciclu de vulcanizare [108] .

I.5. Utilizările cauciucului natural și ale celui sintetic

I.5.1. Utilizările cauciucului natural

Proprietățile valoroase ale cauciucului natural vulcanizat asociate cu buna comportare în variate moduri de prelucrare deschid posibilități mari de utilizare. Principalul domeniu este industria anvelopelor. De asemenea este utilizat în fabricarea de benzi transportoare, curele de transmisie, furtunuri, amortizoare, garnituri etc. În industria cablurilor se utilizează în realizarea unei game largi de acoperiri protectoare antierozive și anticorozive, în realizarea de valțuri cauciucate, în fabricarea de produse expandate, ebonite , precum și numeroase compoziții adezive. Un domeniu larg de aplicare pentru cauciucul natural se află în producția bunurilor de consum (încălțăminte, jucării, mingi), în produse sanitare și farmaceutice, în repere destinate să vină în contact cu produsele alimentare.

I.5.2. Utilizările cauciucului sintetic

1.Cauciucurile de utilizare generală (izopropenic, butadienic , butadien-stirenic și butadien-alfametilstirenic) se folosesc la fabricarea produselor în care se realizează principalele proprietăți fizice ale elastomerilor (pneuri, benzi transportoare, încălțăminte);

2.Cauciucuri cu utilizări speciale (etilen-propilenic, etilen-propilen-dienic, butilic, cloroprenic, butadien-nitrilic, polisulfurat, silicorganic, fluorurat, uretanic, poliizobutilenic , polietilenic) întrebuințate la fabricarea produselor care trebuie să posede rezistență la diferiți agenți chimici, temperaturi ridicate sau temperaturi scăzute .

Există de asemenea grupe speciale de cauciucuri sintetice cum sunt dispersiile apoase de cauciucuri (latexuri sintetice) lichide , extinse cu ulei , negru de fum sau alte șarje , chiar în procesul de obținere.

Mai mult de jumătate din produsele de cauciuc sunt utilizate la nivel mondial în producția de anvelope , însă după expirarea duratei de viață , toate acestea devin deșeuri care necesită o gestionare corespunzătoare .

II. GESTIONAREA DEȘEURILOR

II.1. Date generale privind gestionarea deșeurilor de producție (industriale)

Gestionarea deșeurilor cuprinde toate activitățile de colectare, transport, tratare, recuperare și eliminare a deșeurilor. Responsabilitatea pentru activitățile de gestionare a deșeurilor revine generatorilor acestora.

Organizarea activității de gestionare a deșeurilor de producție (industriale) este obligația generatorului. Unitățile economice realizează aceste activități cu mijloace proprii sau contractează serviciile unor firme specializate. La momentul actual, există foarte puține firme care au ca domeniu de activitate gestionarea deșeurilor de producție, iar serviciile pe care le oferă acestea sunt limitate atât în ceea ce privește tipurile de deșeuri, cât și capacitățile de lucru.

Incepând cu anul 1995, colectarea și procesarea informațiilor referitoare la tipurile și cantitățile de deșeuri s-a făcut în conformitate cu cerințele europene de clasificare (Catalogul European al Deșeurilor, înlocuit în anul 2002 cu Lista cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase) și de raportare la EUROSTAT și la Agenția Europeană de Mediu (prin rețeaua EIONET).

Cantitățile de deșeuri generate înregistrate au variat semnificativ de la un an la altul, din motive cum ar fi:

- modificările survenite în activitățile companiilor industriale și de prestări servicii;
- înregistrarea sau neînregistrarea ca deșeu a sterilului de la excavarea minereurilor;
- modul de evaluare a cantității de către fiecare generator (cântărire sau estimare);
- conștientizarea diferită de către generatorii de deșeuri a importanței activității de colectare și raportare a datelor;
- controlul diferit, din partea autorităților de mediu locale, privind îndeplinirea obligațiilor legale de colectare și raportare a datelor de către generatorii de deșeuri;

II.2. Principii și opțiuni de gestionare a deșeurilor

II.2.1. Principii

Principiile care stau la baza activităților de gestionare a deșeurilor sunt enunțate în cele ce urmează :

- principiul *protecției resurselor primare* – este formulat în contextul mai larg al conceptului de “dezvoltare durabilă” și stabilește necesitatea de a minimiza și eficientiza utilizarea resurselor primare, în special a celor neregenerabile, punând accentul pe utilizarea materiilor prime secundare.
- principiul *măsurilor preliminare*, corelat cu principiul *utilizării BATNEEC* (“Cele mai bune tehnici disponibile care nu presupun costuri excesive”) – stabilește că, pentru orice activitate (inclusiv pentru gestionarea deșeurilor), trebuie să se țină cont de următoarele aspecte principale: stadiul curent al dezvoltării tehnologiilor, cerințele pentru protecția mediului, alegerea și aplicarea acelor măsuri fezabile din punct de vedere economic.
- principiul *prevenirii* – stabilește ierarhizarea activităților de gestionare a deșeurilor, în ordinea descrescătoare a importanței care trebuie acordată: evitarea apariției, minimizarea cantităților, tratarea în scopul recuperării, tratarea și eliminarea în condiții de siguranță pentru mediu.
- principiul *poluatorul plătește*, corelat cu principiul *responsabilității producătorului* și cel al *responsabilității utilizatorului* – stabilește necesitatea creării unui cadru legislativ și economic corespunzător, astfel încât costurile pentru gestionarea deșeurilor să fie suportate de generatorul acestor.
- principiul *substituției* – stabilește necesitatea înlocuirii materiilor prime periculoase cu materii prime nepericuloase, evitându-se astfel apariția deșeurilor periculoase.
- principiul *proximității*, corelat cu principiul *autonomiei* – stabilește că deșeurile trebuie să fie tratate și eliminate cât mai aproape de sursa de generare; în plus, exportul deșeurilor periculoase este posibil numai către acele țări care dispun de tehnologii adecvate de eliminare și numai în condițiile respectării cerințelor pentru comerțul internațional cu deșeuri.
- principiul *subsidiarității* (corelat și cu principiul proximității și cu principiul autonomiei) – stabilește acordarea competențelor astfel încât deciziile în domeniul gestionării deșeurilor să fie luate la cel mai scăzut nivel administrativ față de sursa de generare, dar pe baza unor criterii uniforme la nivel regional și național.

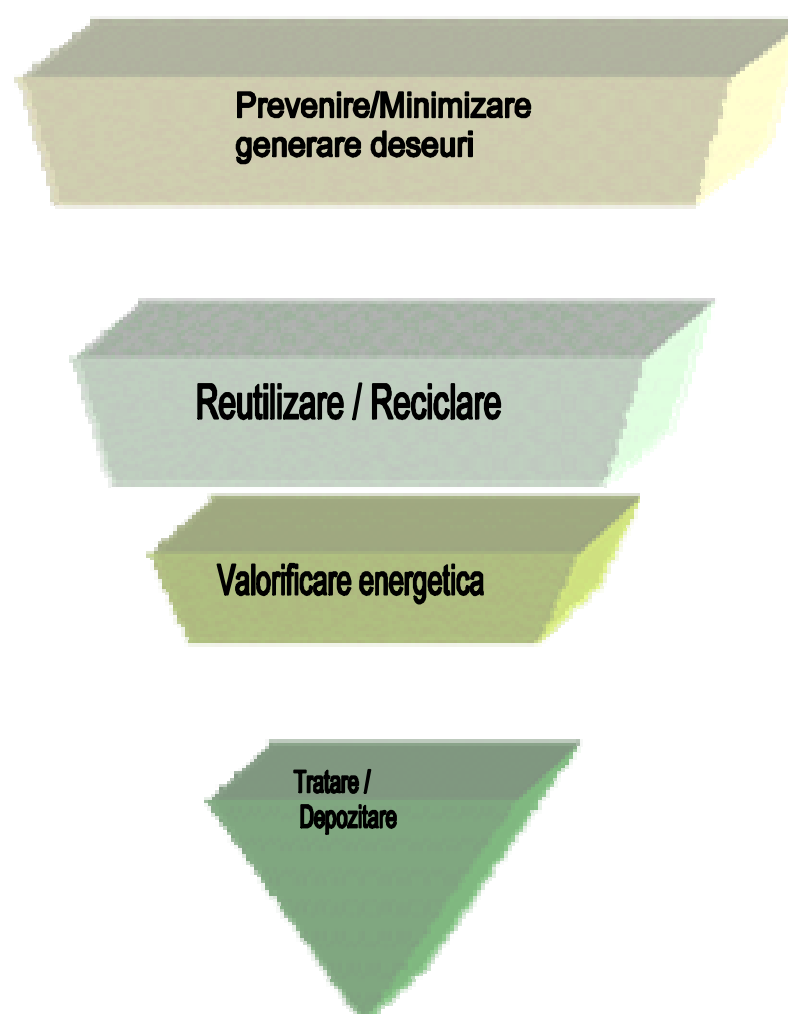
- principiul *integrării* – stabilește că activitățile de gestionare a deșeurilor fac parte integrantă din activitățile social-economice care le generează.

II.2.2. Opțiuni

Opțiunile de gestionare a deșeurilor urmăresc următoarea ierarhizare a priorităților:, în conformitate cu strategia Uniunii Europene :

- prevenirea apariției – prin aplicarea “tehnologiilor curate” în activitățile care generează deșeuri;
- reducerea cantităților – prin aplicarea celor mai bune practici în fiecare domeniu de activitate generator de deșeuri;
- valorificarea– prin re folosire (reutilizare), reciclare materială și recuperare energetică;
- eliminarea finala – prin depozitare.

Fig. II 1. Priorități în abordarea gestiunii deșeurilor



II.3. Legislația specifică privind deșeurile

Directiva 2006/12/CE privind deșeurile

Directiva Consiliului 91/689/CEE privind deșeurile periculoase (modificată prin Directiva Consiliului 94/31/CE)

- OUG 78/2000 privind regimul deșeurilor (MO nr. 283/22.06.2000), aprobată cu modificări prin Legea 426/2001 (MO nr. 411/25.07.2001), modificată de OUG 61/2006 (MO nr. 790/19.09.2006), aprobată prin Legea 27/2007 (MO nr. 38/18.01.2007)
- Hotărârea de Guvern nr. 1470/2004 (MO nr. 954 bis/18.10.2004) privind aprobarea Strategiei naționale de gestionare a deșeurilor și a Planului național de gestionare a deșeurilor, modificata prin HG 358/2007 (MO nr. 271/24.04.2007)
- Ordinul comun nr. 1364/1499 din 2006 (MO nr. 232/04.04.2007) al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor și al Ministrului Integrării Europene de aprobare a planurilor regionale de gestionare a deșeurilor
- Ordinul Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile nr. 951/2007 (MO nr. 497/25.07.2007) privind aprobarea Metodologiei de elaborare a planurilor regionale și județene de gestionare a deșeurilor

Decizia 2000/532/CE (modificată de Decizia 2001/118/CE, Decizia 2001/119/CE și Decizia 2001/573/CE) de înlocuire a Deciziei 94/3/CE de stabilire a unei liste de deșeuri în conformitate cu art. 1 lit. a) din Directiva 75/442/CEE și a Deciziei 94/904/CE de stabilire a unei liste de deșeuri periculoase în conformitate cu art. 1 alin. (4) din Directiva Consiliului 91/689/CEE privind deșeurile periculoase

- Hotărârea de Guvern nr. 856/2002 (MO nr. 659/05.09.2002) privind evidența gestiunii deșeurilor și aprobarea listei cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase

Directiva 94/62/CE privind ambalajele și deșeurile de ambalaje (modificată de Directiva Parlamentului European și a Consiliului 2004/12/CE)

Hotărârea de Guvern nr. 621/2005 (MO nr. 639/20.06.2005) privind gestionarea ambalajelor și a deșeurilor de ambalaje, modificată prin Hotărârea de Guvern 1872/2006 (MO 15/10.01.2007)

- Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 927/2005 (MO nr. 929/18.10.2005) privind procedura de raportare a datelor referitoare la ambalaje și deșeuri de ambalaje
- Ordinul comun nr. 1229/731/1095 din 2005 (MO nr. 27/12.01.2006) al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor și al Ministrului Economiei și Comerțului, pentru aprobarea Procedurii și criteriilor de autorizare pentru persoanele juridice în vederea preluării responsabilității privind realizarea obiectivelor anuale de valorificare și reciclare a deșeurilor de ambalaje, modificat și completat prin Ordinul comun nr. 194/360/1325 din 2006 (MO nr. 499/8.06.2006)
- Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 1281/2005 (MO nr. 51/19.01.2006) privind stabilirea modalităților de identificare a containerelor pentru diferite tipuri de materiale în scopul aplicării colectării selective
- Ordinul Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile nr. 1108/2007 (MO nr. 629/13.09.2007) privind aprobarea Nomenclatorului lucrărilor și serviciilor care se prestează de către autoritățile publice pentru protecția mediului în regim de tarifare și cuantumul tarifelor aferente acestora

Directiva 1999/31/CE privind depozitarea deșeurilor

- Hotărârea de Guvern nr. 349/2005 (MO nr. 394/10.05.2005) privind depozitarea deșeurilor
- Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr.757/2004 (MO nr.86 bis/26.01.2005) pentru aprobarea Normativului tehnic privind depozitarea deșeurilor

Decizia Consiliului 2003/33/CE privind stabilirea criteriilor și procedurilor pentru acceptarea deșeurilor la depozite ca urmare a art. 16 și anexei II la Directiva 1999/31/CE

- Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 95/2005 (MO nr. 194 bis/08.03.2005) privind stabilirea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor în fiecare clasă de depozit

Directiva 2000/76/CE privind incinerarea deșeurilor

- Hotărârea de Guvern nr.128/2002 (MO nr. 160/06.03.2002) privind incinerarea deșeurilor, completată și modificată de Hotărârea de Guvern nr. 268/2005 (MO nr. 332/20.04.2005)
- Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 756/2004 (MO nr. 86 bis/26.01.2005) pentru aprobarea Normativului tehnic privind incinerarea deșeurilor

Directiva Consiliului 2002/96/CE privind deșeurile de echipamente electrice și electronice

- Hotărârea de Guvern nr. 448/19.05.2005 (MO nr. 491/10.06.2005) privind deșeurile de echipamente electrice și electronice
- Ordinul comun nr. 1223/715 din 2005 (MO nr. 1/3.01.2006) al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor și Ministrului Economiei și Comerțului privind procedura de înregistrare a producătorilor, modul de evidență și raportare a datelor privind echipamentele electrice și electronice și deșeurile de echipamente electrice și electronice, modificat prin Ordinul comun 706/1667 din 2007 (MO nr. 307/09.05.2007) al Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile și Ministrului Economiei și Finanțelor
- Ordinul comun nr. 1225/721 din 2005 (MO nr. 1161/21.12.2005) al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor și Ministrului Economiei și Comerțului privind aprobarea Procedurii și criteriilor de evaluare și autorizare a organizațiilor colective în vederea preluării responsabilității privind realizarea obiectivelor anuale de colectare, reutilizare, reciclare și valorificare a deșeurilor de echipamente electrice și electronice, modificat prin Ordinul comun nr. 910/1704 din 2007 (MO nr. 428/27.06.2007) al Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile și Ministrului Economiei și Finanțelor
- Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 901/2005 (MO nr. 910/12.10.2005) privind aprobarea măsurilor specifice pentru colectarea deșeurilor de echipamente electrice și electronice care prezintă riscuri prin contaminare pentru securitatea și sănătatea personalului din punctele de colectare
- Ordinul comun nr. 556/435/191 din 2006 (MO nr. 608/13.07.2006) al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor, Ministrului Economiei și Comerțului și Autorității Naționale pentru Protecția Consumatorilor privind marcajul specific aplicat echipamentelor electrice și electronice introduse pe piață după data de 31 decembrie 2006
- Ordinul Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile nr. 1099/2007 pentru modificarea Ordinului Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 66/2006 privind constituirea

Comisiei de evaluare și autorizare a organizațiilor colective în vederea preluării responsabilității privind realizarea obiectivelor anuale de colectare, reutilizare, reciclare și valorificare a deșeurilor de echipamente electrice și electronice, cu modificările și completările ulterioare

- Ordinul Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile nr. 1108/2007 (MO nr. 629/13.09.2007) privind aprobarea Nomenclatorului lucrărilor și serviciilor care se prestează de către autoritățile publice pentru protecția mediului în regim de tarifare și cuantumul tarifelor aferente acestora

Directiva Consiliului 2002/95/EC privind restricționarea utilizării anumitor substanțe periculoase în echipamentele electrice și electronice

- Hotărârea de Guvern nr. 992/2005 (MO nr. 822/12.09.2005) privind limitarea utilizării anumitor substanțe periculoase în echipamentele electrice și electronice, modificată și completată prin Hotărârea de Guvern 816/2006 (MO nr. 588/7.07.2006)

Directiva Parlamentului European și Consiliului 2000/53/CE privind vehiculele scoase din uz

Decizia Comisiei 2002/525/CE pentru modificarea Anexei II a Directivei Parlamentului European și Consiliului 2000/53/CE privind vehiculele scoase din uz

Decizia Comisiei 2005/293/EC care stabilește reguli detaliate cu privire la monitorizarea țințelor de reutilizare/valorificare și reutilizare/reciclare prevăzute în Directiva 2000/53/CE a Parlamentului European și a Consiliului privind vehiculele scoase din uz

- Hotărârea de Guvern nr. 2406/2004 (MO nr. 32/11.1.2005) privind gestionarea vehiculelor scoase din uz, modificată și completată prin Hotărârea de Guvern nr. 1313/2006 (MO nr. 829/9.10.2006)
- Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 625/2007 (MO nr. 252/16.04.2007) privind aprobarea Metodologiei pentru urmărirea realizării de către operatorii economici a obiectivelor prevăzute la art. 15 alin. (1) și (2) din Hotărârea Guvernului nr. 2.406/2004 privind gestionarea vehiculelor scoase din uz
- Ordinul comun nr. 1224/722/2005 (MO nr. 1178/27.12.2005) al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor și al Ministrului Economiei și Comerțului pentru aprobarea

Procedurii și criteriilor de autorizare pentru persoanele juridice în vederea preluării responsabilității privind realizarea obiectivelor anuale de reutilizare, reciclare și valorificare energetică a vehiculelor scoase din uz

- Ordinul Ministrului Mediului și Gospodării Apelor nr. 979/2006 (MO 806/26.09.2006) pentru modificarea Ordinului Ministrului Mediului și Gospodării Apelor nr. 816/2006 (MO nr. 724/24.08.2006) pentru constituirea Comisiei de evaluare și autorizare a persoanelor juridice în vederea preluării responsabilității privind realizarea obiectivelor anuale de reutilizare, reciclare și valorificare energetică a vehiculelor scoase din uz
- Ordinul Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile nr. 1108/2007 (MO nr. 629/13.09.2007) privind aprobarea Nomenclatorului lucrărilor și serviciilor care se prestează de către autoritățile publice pentru protecția mediului în regim de tarificare și cuantumul tarifelor aferente acestora

Decizia Comisiei 2002/151/CE privind cerințele minime pentru certificatul de distrugere eliberat în conformitate cu art. 5 alin (3) din Directiva Parlamentului European și a Consiliului 2000/53/CE privind vehiculele scoase din uz

- Ordinul comun nr. 87/527/411 din 2005 (MO nr. 295/08.04.2005) al Ministrului Mediului și Gospodării Apelor, Ministrului Administrațiilor și Internelor și Ministrului Transporturilor, Construcțiilor și Turismului privind aprobarea modelului și a condițiilor de emiteră a certificatului de distrugere la preluarea vehiculelor scoase din uz

Directiva 75/439/CEE privind eliminarea uleiurilor uzate (modificată de Directiva Consiliului 87/101/CEE)

- Hotărârea de Guvern 235/2007 privind gestionarea uleiurilor uzate (MO nr. 199 /22.03.2007)

Directiva 91/157/CEE privind bateriile și acumulatorii care conțin anumite substanțe periculoase (va fi abrogată începând cu 26 septembrie 2008 de Directiva 2006/66/CE privind bateriile și acumulatorii și deșeurile de baterii și acumulatorii și de abrogare a Directivei 91/157/CEE)

Directiva Comisiei 93/86/CE privind etichetarea bateriilor

- Hotărârea de Guvern nr.1057/2001 (MO nr. 700/05.11.2001) privind regimul bateriilor și acumulatorilor care conțin substanțe periculoase

Directiva Consiliului 96/59/CE privind eliminarea bifenililor și trifenililor policlorurați (PCB și PCT)

- Hotărârea de Guvern nr.173/2000 (MO nr. 131/28.03.2000) pentru reglementarea regimului special privind gestiunea și controlul bifenililor policlorurați și a altor compuși similari, modificată cu Hotărârea de Guvern nr. 291/2005 (MO nr. 330/19.04.2005), Hotărârea de Guvern nr. 210/2007 (MO nr. 187/19.03.2007), Hotărârea de Guvern nr. 975/2007 (MO nr. 598/30.08.2007)
- Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 1018/2005 (MO nr. 966/1.11.2005) privind înființarea în cadrul Direcției Deșeuri și Substanțe chimice periculoase a Secretariatului pentru compuși desemnați, modificat de Ordinul Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor nr. 257/2006 (MO nr. 249/20.03.2006) și de Ordinul Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile nr. 1349/2007 (MO nr. 629/13.09.2007)
- Ordinul Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile nr. 1108/2007 (MO nr. 629/13.09.2007) privind aprobarea Nomenclatorului lucrărilor și serviciilor care se prestează de către autoritățile publice pentru protecția mediului în regim de tarifare și cuantumul tarifelor aferente acestora

Directiva Consiliului 86/278/CEE privind protecția mediului și în particular a solurilor când se utilizează nămoluri provenite din epurare în agricultură

- Ordinul comun nr. 344/708/2004 (MO nr. 959/19.10.2004) al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor și al Ministrului Agriculturii, Pădurilor și Dezvoltării Rurale pentru aprobarea normelor tehnice privind protecția mediului în special a solurilor, când se utilizează nămoluri de epurare în agricultură

- Ordinul Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile nr. 1108/2007 (MO nr. 629/13.09.2007) privind aprobarea Nomenclatorului lucrărilor și serviciilor care se prestează de către autoritățile publice pentru protecția mediului în regim de tarifare și cuantumul tarifelor aferente acestora (link cu Ordin 1108_2007.pdf)

Regulamentul (CE) nr. 1013/2006 privind transferurile de deșuri

Regulamentul nr.1418/2007 din 29 noiembrie 2007 privind exportul anumitor deșuri destinate recuperării enumerate în anexa III sau IIIA la Regulamentul (CE) nr.1013/2006 al Parlamentului European și al Consiliului în anumite țări în care Decizia OCDE privind controlul circulației transfrontaliere a deșeurilor nu se aplică

- Hotărârea de Guvern nr. 788/2007 (MO 522/02.08.2007) privind stabilirea unor măsuri pentru aplicarea Regulamentului Parlamentului European și al Consiliului (CE) nr. 1013/2006 privind transferul de deșuri
- Legea 6/1991 pentru aderarea României la Convenția de la Basel
- Ordinul comun nr. 2/211/118 din 2004 (MO nr. 324/15.04.2004) al Ministrului Agriculturii, Pădurilor, Apelor și Mediului, al Ministrului Economiei și Comerțului și al Ministrului Transporturilor, Construcțiilor și Turismului pentru aprobarea Procedurii de reglementare și control al transportului deșeurilor pe teritoriul României, modificat prin Ordinul 986/2188/821 din 2006 (MO 66/29.01.2007) al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor, Ministrului Economiei și Comerțului și al Ministrului Transporturilor, Construcțiilor și Turismului
- Ordinul Ministrului Mediului și Dezvoltării Durabile nr. 1108/2007 (MO nr. 629/13.09.2007) privind aprobarea Nomenclatorului lucrărilor și serviciilor care se prestează de către autoritățile publice pentru protecția mediului în regim de tarifare și cuantumul tarifelor aferente acestora

II.4. Gestionarea deșeurilor din cauciuc

În prezent, aproximativ 65% din cauciucuri sunt utilizate în producția de anvelope pentru mașini. Restul servește la fabricarea altor articole de cauciuc pentru uz general tehnic, precum : țevi, jenți, mănuși, cizme și tălpi pentru încălțăminte.

La nivel mondial, anual, se produc aproximativ 950 milioane bucăți anvelope (peste 15 milioane tone) din care, după utilizare se valorifică prin diferite procedee peste 50%.

În țările Uniunii Europene se acordă o importanță deosebită reducerii cantităților de anvelope uzate depozitate, prin aplicarea unor metode și soluții tehnologice de valorificare a acestora.

Astfel, de exemplu, în țări ca: Suedia, Finlanda, Germania, Belgia, Olanda, rata de recuperare a anvelopelor uzate este de peste 90% din cantitatea de anvelope uzate generată anual.

Ratele de recuperare variază în fiecare țară, în funcție de politica națională și de reglementările în vigoare, valorile medii ale recuperării în țările UE fiind:

- Depozitare - 34%
- Valorificare energetică - 24%
- Valorificare materială - 20%
- Export - 12%
- Reșapare - 10%

În Europa există 3 tipuri de sisteme folosite pentru gestionarea anvelopelor uzate:

1) sistem de taxe – în care responsabilitatea creării sursei de finanțare a gestionării anvelopelor uzate, revine producătorilor de anvelope, prin taxa pe care o plătesc pentru fiecare anvelopă produsă, iar statul organizează sistemul de colectare-valorificare-depozitare (Ungaria , Slovacia , Danemarca);

2) sistem preluare/fond – existența unui fond constituit din contribuția producătorilor de anvelope, cărora le revine și responsabilitatea preluării anvelopelor uzate de la utilizatori (Polonia, Cehia, Suedia, Norvegia, Portugalia);

3) sistem piață liberă – nu se instituie nici o taxă, nu se creează nici un fond, cei care introduc pe piață anvelope negociază direct cu firmele de valorificare a anvelopelor uzate (Marea Britanie, Irlanda, Italia, Grecia, Spania, Austria, Germania).

II.4.1. Cadrul legislativ privind deșeurile din cauciuc (anvelope uzate)

Având în vedere riscurile ecologice pe care le implică depozitarea necontrolată a anvelopelor uzate, sursa de materie primă pe care o reprezintă (cauciuc, metal, etc.) și

potențialul caloric ridicat (6.000 kcal/kg) al acestora, a fost elaborată Ordonanța de Urgență nr. 170/2004 , privind gestionarea anvelopelor uzate.

Acest act normativ interzice:

- abandonarea anvelopelor uzate pe sol, în apele de suprafață și ale mării teritoriale;
- arderea anvelopelor uzate în scopul folosirii acestora drept combustibil în locuințe , sau la fabricarea diverselor materiale de construcții, excepție făcând anvelopele uzate folosite drept combustibil în fabricile de ciment.

Persoanele fizice și persoanele juridice care dețin mijloace de transport sau utilaje echipate cu anvelope din categoriile prevăzute în această Ordonanță, vor fi obligate să predea anvelopele uzate, persoanelor juridice autorizate să desfășoare activitatea de colectare a deșeurilor de cauciuc de la persoane fizice sau activitatea de valorificare a deșeurilor de cauciuc, conform OUG 16/2001 privind gestionarea deșeurilor industriale reciclabile, republicată.

Ordonanța instituie “Fondul de gestionare a anvelopelor uzate nereșapabile” ca instrument economico-financiar destinat:

- susținerii activităților de colectare, transport, depozitare și valorificare a anvelopelor uzate nereșapabile;
- susținerii activității de cercetare pentru tehnologii noi de valorificare a anvelopelor uzate nereșapabile;
- realizării de programe de informare și educare a populației ;
- înlăturării stocurilor vechi de anvelope uzate.

Sursa de constituire a Fondului, se propune a fi o taxă/anvelopă platită de către producătorii de anvelope și importatorii de anvelope noi

Alte obligații prevăzute de Ordonanță:

- producătorii de anvelope și importatorii de anvelope noi, sunt obligați să producă, respectiv să importe numai anvelope dotate cu avertizoare de uzură în interiorul canalelor benzii de rulare a anvelopelor, care să permită sortarea corespunzătoare a acestora, în vederea reșapării;
- persoanele juridice care colectează deșuri de cauciuc (anvelope uzate) au obligația să sorteze prin inspecționare anvelopele uzate, în funcție de gradul de uzură și să le predea persoanelor juridice care desfășoară activitatea de reșapare sau persoanelor juridice care

desfașoară activitatea de valorificare materială (tăiere, mărunțire, granulare, produse noi de cauciuc) sau valorificare termoeenergetică (fabrici de ciment);

- persoanele juridice care dețin stocuri vechi de anvelope uzate au obligația să le predea, gratuit, persoanelor juridice care colectează sau valorifică material sau termoeenergetic anvelope uzate;
- există obligația raportării administratorului Fondului, lunar, a numărului de anvelope uzate nereșapabile colectate, a numărului de anvelope uzate nereșapabile valorificate material și a celor valorificate termoeenergetic, de către persoanele juridice implicate, pentru ca acestea să primească cota parte din Fond, ce li se distribuie pentru fiecare anvelopă uzată nereșapabilă colectată și valorificată.

În consecință, Ordonanța de Urgență privind gestionarea anvelopelor uzate își propune completarea cadrului legislativ românesc în domeniul managementului deșeurilor în general și al deșeurilor industriale reciclabile, în special, din care fac parte și anvelopele uzate.

III. METODE DE VALORIFICARE ȘI MINIMIZARE A DEȘEURILOR DIN CAUCIUC

III. 1. Efectele asupra mediului cauzate de valorificarea cauciucului

Deșeurile de cauciuc reprezintă o categorie importantă de deșeuri , precum și o sursă de materie primă secundară sau de combustibil alternativ .

Cauciucul uzat poate fi recuperat în diferite moduri . Tipurile de reciclări , în ceea ce privește mijloacele de a pune în valoare doar uzura posibilă , sunt divergente . În momentul refolosirii , produsul este utilizat direct , dar pe de altă parte , recuperarea materiei valorificabile și cea a materiei prime impune mijloace considerabile pentru a putea obține produse utilizabile . Știindu-se că reutilizarea nu este posibilă decât în anumite limite , este necesar pe cât posibil să fie recuperate materiile valorificabile conținute în aceste produse din cauciuc uzat [26] .

Scopul principal al valorificării deșeurilor din cauciuc (anvelope uzate) este de a reduce impactul anvelopelor uzate asupra mediului, a decongestiona spațiile de depozitare, a îndepărta factorul de risc major pe care îl implică utilizarea anvelopelor peste limita de uzură admisă și, nu în ultimul rând, de a integra acest tip de deșeu într-un flux economic.

Există trei tipuri de efecte asupra mediului asociate recuperării cauciucului : în primul rând efectele asupra componentelor de mediu (neutre sau negative) ale depozitării deșeurilor din cauciuc ; în al doilea rând impactul de mediu (pozitiv și negativ) asociat valorificării și reciclării anvelopelor uzate ; în al treilea rând efectele asupra sănătății și securității angajaților din unitățile de profil .

Cantitatea crescândă și varietatea aplicațiilor cauciucului , de asemenea tehnologia complexă și compoziția anvelopelor , au condus la creșterea volumului anvelopelor uzate . Acestea sunt extraordinar de rezistente în a se descompune la temperatura ambiantă , sunt voluminoase și ocupă mult spațiu la depozitare . De asemenea otrăvesc aerul , apa și solul atunci când sunt incendiate ; sunt asociate cu anumite tipuri de insecte și bacterii .

Rata de depozitare este în creștere , așa cum rata de valorificare a cauciucului din anvelopele uzate a scăzut , având în vedere factorii economici și tehnologici [27] .

III.1.1. Beneficii generale de mediu la valorificarea cauciucului

III.1.1.1. Conservarea valorii adăugate

Procesul de producție și valoarea adăugată materialelor are efecte de mediu la fiecare din pașii care se parcurg . De aceea există impact de mediu la fabricarea cauciucului din latex (valoare adăugată) , efecte asupra mediului la fabricarea anvelopelor din elastomeri (valoare adăugată mai mare) și astfel pe parcursul întregului ciclu de producție .

Prin conservarea valorii adăugate pe fiecare pas , valorificarea cauciucului rămâne benefică în ciuda problemelor de mediu asociate [75] .

III.1.1.2. Conservarea materiilor prime

Materia primă pentru cauciucul natural este latexul provenit din arborele de cauciuc . Plantațiile de cauciuc sunt o formă de monocultură în zonele tropicale unde frecvent înlocuiesc pădurile virgine . Aceste plantații reprezintă ecosisteme artificiale , vulnerabile la dăunători și schimbări climatice .

Pentru a acoperi necesarul de cauciuc ca substanță deosebit de valoroasă , disponibilitatea acestuia din surse secundare limitează nevoia de noi plantații de cauciuc și în acest mod , consecințele negative asupra mediului [91] .

Mai mult decât atât , cauciucul sintetic este produs din țiței ; extracția și prelucrarea țițeiului este de asemenea dăunătoare mediului , iar rezervele sunt limitate . În consecință , valorificarea cauciucului este benefică și din acest punct de vedere .

III.1.1.3. Limitarea depozitării

Deși în mod frecvent nu se cunoaște acest aspect deosebit de important , depozitarea deșeurilor de cauciuc are un efect negativ asupra mediului . Valorificarea acestor deșuri reprezintă de fapt minimizarea lor la depozitare și încă un beneficiu adus mediului .

Cu toate că deșeurile de cauciuc sunt clasificate ca nepericuloase , este relativ dificilă depozitarea lor pe termen lung , datorită faptului că sunt voluminoase, deci ocupă mult spațiu și de asemenea constituie un teren propice pentru apariția insectelor . În acest sens , conform [59,69,76,92] , anvelopele uzate sunt locuințe ideale pentru rozătoare și locuri de dezvoltare a insectelor care transmit febra dengue și febra galbenă. Anvelopele facilitează înmulțirea a două

specii de insecte și anume *Aedes aegypti* și *Aedes albopictus*. Acestea sunt principalii vectori de transmitere a febrei dengue care a afectat milioane de oameni în regiunile tropicale [4] .

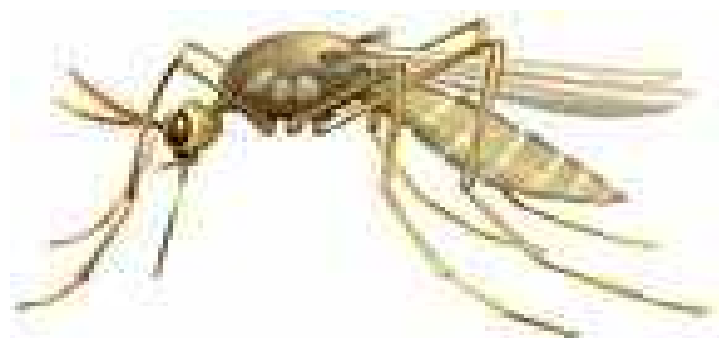


fig. III 1 *Aedes albopictus*

Mișcarea anvelopelor uzate contribuie de asemenea la introducerea unor specii de insecte non-native care sunt mult mai dificil de controlat . Un exemplu în acest sens îl constituie *Aedes albopictus* (cunoscută ca insecta tigru) ; această specie a fost transportată accidental din Japonia în Emisfera Vestică pe un vapor care transporta anvelope uzate , la jumătatea anului 1980 . De atunci , insecta tigru s-a stabilit în SUA și în alte state ale continentului ,ca Brazilia , Mexic , Cuba , Guatemala , și Republica Dominicană .

În consecință , prevenirea depozitării lor , reutilizarea , reciclarea , limitează depozitarea și deci reduc efectele asupra mediului și asupra sănătății populației .

III.1.1.4. Reducerea riscului

Una din cele mai mari pericole asupra mediului asociate deșeurilor de cauciuc (anvelope uzate) o reprezintă apariția unui incendiu la un depozit de deșeuri [20]. Proiectele de valorificare au două tipuri de efecte în reducerea riscului . Pe de o parte , societățile de valorificare își creează depozite proprii de anvelope uzate pe care le inventariază ca materii prime , astfel încât gestionarea acestora este mult mai atentă . Pe de altă parte , proiectele de valorificare vizează în principal stocurile existente de anvelope aflate în depozite , acestea fiind de fapt cele mai supuse riscului .

III.1.2. Beneficii specifice de mediu

Impactul depozitării deșurilor de cauciuc este o problemă la fel de mare pentru țările dezvoltate ca și pentru cele mai puțin dezvoltate . Singura diferență este aceea că depozitele de deșuri în țările sărace sunt gestionate mult mai slab . Pericolele asociate sănătății și mediului nu sunt în măsură să fie recunoscute de către autorități , astfel încât un control adecvat nu este fezabil din punct de vedere tehnic și economic . În consecință , avantajele reducerii depozitării reprezintă o mare necunoscută .

Reciclarea cauciucului conservă materiile prime și energia . În țările mai puțin dezvoltate aceasta se traduce prin a importa înlocuitori , reducând necesarul de mărfuri de export pentru achiziționarea de materii prime . Aceasta presupune de fapt conservarea resurselor locale , prin înlăturarea costurilor de mediu asociate cu exploatarea și producția [5].

O mult mai mare importanță din punct de vedere economic și de mediu o are valorificarea cauciucului în țările dezvoltate , în sensul că aici există tendința de a suplimenta nevoia de produse valoroase , prin fabricarea acestora la un preț mai scăzut .

III.1.3. Impactul negativ asupra mediului

Considerațiile legate de valorificarea cauciucului sunt asociate cu impactul produs asupra mediului , pozitiv și negativ , de activitatea în sine .

III.1.3.1. Eliberarea de pulberi , praf și mirosuri

Toate modalitățile de valorificare , de la reșapare la regenerare , implică o preselectare a anvelopelor uzate , cu îndepărtarea celor nereutilizabile . O mică parte este necesar să fie depozitate , cu toate riscurile care derivă din acest lucru .

Reșaparea , canelarea și toate operațiile de tratare manuală implică procese de tăiere în mici fragmente , de unde rezultă pulberi , praf și un miros specific de cauciuc care contaminează zona limitrofă [18] .

III.1.3.2. Utilizarea și descărcarea de substanțe periculoase

Foarte multe produse și ingrediente utilizate în industria de valorificare a cauciucului sunt mai mult sau mai puțin periculoase . Utilizarea adezivilor și a materialelor de lipit constituie doar câteva exemple .

Reciclarea cauciucului conduce la emisii de substanțe periculoase în aer , apă , sol , datorită aditivilor sau altor substanțe utilizate și generate în proces .

Retratarea implică folosirea unor produse petroliere care se vaporizează în timpul procesului de revulcanizare , conducând la emisii de substanțe periculoase .

Ca urmare , riscurile de mediu generate de valorificarea cauciucului sunt dificil de evaluat , astfel încât este recomandabilă monitorizarea atentă a fiecărui proces [2]

Principalele metode de valorificare ale deșeurilor din cauciuc sunt prezentate în cele ce urmează :

III.2. Valorificarea prin coincinerare (co-procesare) în fabricile de ciment

De când deșeurile și combustibilii alternativi produși din acestea prin diferite metode de tratare au fost acceptați ca surse de energie , sunt folosiți tot mai mult ca înlocuitori în procesele industriale , în principal în centralele electrice , fabricile de ciment și oțelării .

Co-procesarea deșeurilor și transformarea lor în combustibili și materii prime alternative în fabricile de ciment , este o metodă frecvent utilizată în lume , pentru a trata și elimina deșeurile [3] .

În fabricile de ciment se pot co-procesa două categorii principale de deșeuri :

- deșeuri cu conținut energetic – recuperate energetic sub forma de combustibili alternativi ; în această primă categorie intră deșeurile de cauciuc , inclusiv anvelopele uzate întregi .
- deșeuri cu o compoziție mineralogică similară cu a materiilor prime tradiționale sau cu a produsului intermediar (clincher) – recuperate material sub formă de materii prime alternative .

Co-procesarea deșeurilor în condiții controlate (din punct de vedere al calității , protecției mediului și al sănătății și securității) , are beneficii multiple :

- conservarea resurselor naturale - prin substituirea parțială a combustibililor tradiționali fosili

(cărbune , păcură , gaze) și materiilor prime tradiționale (calcar , argilă , marnă) cu unele alternative ;

- ✚ reducerea indirectă a emisiilor de gaze care s-ar genera dacă deșeurile ar fi tratate prin altă metodă (incinerare în incineratoare special construite , depozitare în haldă) ;
- ✚ reducerea pe termen mediu și lung a costurilor de producție a cimentului (dacă toate costurile de colectare , transport , pre-tratare și co-incinerare sunt acoperite de generatorii de deșeuri) .

Co-incinerarea este considerată o operație de valorificare , din următoarele motive :

- ✚ părțile combustibile ale deșeurii înlocuiesc combustibilii fosili ;
- ✚ părțile necombustibile ale deșeurii înlocuiesc materiile prime ;
- ✚ eficiența energetică a cuptoarelor de ciment este ridicată ;
- ✚ impactul asupra componentelor de mediu este scăzut ;
- ✚ emisiile în aer - reglementate strict ;
- ✚ sistemul cuptor – schimbător de căldură “ neutralizează “ gazele acide
- ✚ temperatura ridicată asigură arderea completă ;
- ✚ nu rezultă deșeuri (cenușă sau zgură) ce necesită depozitarea .

Un aspect esențial în fabricarea cimentului îl reprezintă producerea clincherului în cuptorul rotativ , conform următorului flux tehnologic :

- ✚ materia primă este măcinată în moara de făină și transformată în pulbere fină de unde este transportată într-un siloz de omogenizare ;
- ✚ înainte de a intra în cuptor , amestecul de făină + aer este urcat în schimbătorul de căldură , de unde începe separarea aerului de făina ; în ultima treaptă a schimbătorului de căldură se atinge temperatura de aprox. 900 C și începe calcinarea ;
- ✚ temperatura la care se ajunge în cuptor este de aprox. 2000 C ; datorită mișcării de rotație a cuptorului , făina înaintează încet până când ajunge în zona de ardere (aprox. 1450 C) unde se produce clincherizarea ;
- ✚ clincherul este răcit în răcitor și apoi măcinat în morile de ciment împreună cu o anumită cantitate de gips .

Indiferent de metoda de fabricare , obținerea clincherului este un proces de conversie în care materialele folosite (combustibili și materii prime) sunt consumate sau integrate în produsul final .

Datorită temperaturilor înalte din cuptorul de ciment , conținutul organic al combustibililor alternativi este distrus în totalitate . Câteva caracteristici ale procesului de fabricare a clincherului în cazul utilizării combustibililor alternativi , sunt :

- ✚ prelungirea timpului de staționare a gazelor reziduale în cuptorul rotativ la temperaturi de peste 1200 C ;
- ✚ folosirea cenușei rezultate de la arderea combustibililor alternativi ca parte componentă a clincherului împreună cu alte materiale ;
- ✚ fixarea din punct de vedere chimic și mineralogic în clincher a elementelor aflate în concentrații foarte mici .

Caracteristicile combustibililor alternativi utilizați în fabricile de ciment trebuie stabilite clar , deoarece deșeurile utilizate în producerea clincherului pot schimba concentrația anumitor elemente în produsul final .

În conformitate cu prevederile HG 128/2002 , modificată și completată prin HG 268/2005 privind incinerarea deșeurilor care transpune **Directiva 2000/76/CE** , valorile limită la emisii (VLE) care au fost stabilite pentru fabricile de ciment care ard deșeuri nepericuloase sau mai puțin de 40% deșeuri periculoase , sunt următoarele :

Tabel nr. III 1

Pulberi totale	30
Acid clorhidric (HCl)	10
Acid fluorhidric (HF)	1
NOx pentru fabricile existente	800
NOx pentru fabricile noi	500
Cadmiu (Cd) si Thaliu (Tl)	0,05
Mercur (Hg)	0,05
Antimoniu (Sb) , Arseniu (As) , Plumb (Pb)	0,5
Crom (Cr) , Cobalt (Co) , Cupru (Cu)	-
Mangan (Mn) , Nichel (Ni) , Vanadiu (V)	-
Dioxine si furani	0,1
Dioxid de sulf (SO2)	400
Carbon organic total (TOC)	10

Valorile limită menționate mai sus sunt medii zilnice , 10 % O2 uscat , unitatea de măsură mg/Nmc , iar pentru dioxine și furani , ng/mc .

III.2.1. Coincinerarea anvelopelor uzate în cuptoarele de ciment

Conform [3] , investigațiile realizate de către ICIM București la o fabrică de ciment care a substituit parțial combustibilul convențional cu deșeuri de cauciuc (anvelope uzate) , au condus la următoarele rezultate :

III.2.1.1. Caracterizarea anvelopelor uzate

Caracteristici fizice :

Tabel nr. III 2 – caracteristici fizice

Caracteristica	U.M.	Valoare	Comentarii
Umiditate	%	0.56/0.41	Variații mici
Conținut de cenușă	%	20.05	Conținut ridicat

Caracteristici chimice:

Tabel nr. III 3 – analiză elementară deșeuri

Caracteristica	U.M	Valoare	Comentarii	
Conținut volatile	%	50.21	- conținut ridicat	
Analiză elementară:	<i>C</i>	%	68.66	-conținut scăzut de sulf și clor
	<i>H</i>	%	5.43	
	<i>N</i>	%	1.07	
	<i>O</i>	%	2.76	
	<i>S</i>	%	0.97	
	<i>Cl</i>	%	1.3	
	<i>Fe</i>	%	18.07	
Putere calorifică inferioară	Kcal/kg	7,200	- valoare relativ ridicată	
	KJ/kg	30,140		

Tabel nr. III 4 – analiză chimică cenușă (1)

Caracteristica	U.M.	Valoare	Comentarii
SiO₂	%	0.45	- în compoziția chimică se regăsesc principalii oxizi ai făinii, dar în alte proporții, necesitând uneori corectarea rețetei de fabricație
CaO	%	0.14	
Al₂O₃	%	0.13	
Fe₂O₃	%	92.98	
MgO	%	0.04	
Na₂O	%	0.07	
K₂O	%	0.07	
TiO₂	%	0.01	

Tabel nr. III.5 – analiză chimică cenușă(2)

Caracteristica	U.M.	Valoare	Comentarii
MnO	%	0.0	Continut relativ ridicat de ZnO
P₂O₅	%	0.0	
Cl	%	0.00	
ZnO	%	5.65	

Tabel nr. III 6 - conținut de metale grele

Metale greleClasa de toxicitate	Valoare	Comentarii
Clasa I S (Cd, Tl, Hg), [ppm]	0,44	
Clasa a II-a S(As, Co, Ni), [ppm]	15	
Clasa a III-a	14,100	-conținut ridicat de Zn al

S(Pb, Cr, Cu, Mg, V, Sb, Zn, Mo, Te, Sn, Be, Li, Sr, Ti),[ppm]		anvelopelor (95,55% din total clasă)
Total clasele I-III*	14,116	
S(Sb,As,Pb;Cr,Co,Cu ,Mn,Ni,V),** ppm	56	

*metale grele grupate pe clase de toxicitate, cf. Ordinului 462/93 al MMGA

**grupa cu conținut limitat de metale grele, cf. DIRECTIVA 2000/76 EC

III.2.1.2 Înlocuirea parțială a gazului metan cu anvelope auto uzate

Tabel nr. III.7 - Parametrii de proces (1)

Caracteristici	U.M.	Regim	
		Perioada I (gaz)	Perioada II (gaz+anvelope)
Producție clincher	t/zi	2,956	2,780
Factor de transformare	tf/tcl	1.535	1.545
Combustibil	Nm ³ /h t/h	11,579 -	9,175 2.97
Proporție înlocuire energetică	%	-	17.2
Consum specific de căldură (calcul bilanț)	kcal/kg Mj/t	757 3,168	818 3,424

Tabel nr. III 8 - Parametrii de proces (2)

Caracteristici	U.M.	Regim	
		Perioada I (gaz)	Perioada II (gaz+anvelope)
Conținut de O ₂ în gaze :	%	1.1 3.7	1.3 4.0

cap rece ieșire schimbător			
Conținut de CO în gaze : cap rece ieșire schimbător	%	0.3 0.04	0.2 0.05

Caracteristici	U.M.	Regim	
		Perioada I (gaz)	Perioada II (gaz+anvelope)
Temperatură gaze : ieșire schim- bător intrare treapta a IV-a	oC	337 836	354 850
Grad de decarbonatare făină treapta a IV-a	%	26,9	46.8
Temperatură aer secundar	oC	897	1,071

Tabel nr. III 9 - Caracteristici combustibili

Caracteristica	U.M.	Gaz metan	Anvelope uzate
Putere calorică inferioară	kcal/(Nm ³)kg MJ/t	8,050 33,697	5,500 23,023
Conținut de sulf	%	0.00	0.85
Conținut de cenușă		0.00	21.1

Tabel nr. III 10 - Implicații asupra procesului – elemente de bilanț

Caracteristica	U.M.	Regim		Comentarii (perioada I față de perioada II)
		Per. I (gaz)	Per. II (gaz+anv.)	
Consum caloric cuptor	kcal/kg cl MJ/t	757 3,168	818 3,424	Cresterea consumului caloric
Căldură gaze ieșire schimbător	kcal/kg cl MJ/t	188.2 787.8	205.4 858.1	Cresterea temperaturii gazelor la ieșire schimbător
Căldură praf ieșire schimbător	kcal/kg cl MJ/t	14.9 62.4	6.2 26.0	
Căldură clincher	kcal/kg cl MJ/t	29 121.4	11.2 46.9	Scăderea temperaturii clincherului la ieșire din răcitor
Căldură aer exces	kcal/kg cl MJ/t	77.1 322.7	97.9 409.8	Creșterea temperaturii aerului în exces
Căldură pierdută cu CO	kcal/kg cl MJ/t	1.9 8.0	2.6 10.9	Creșterea CO la ieșire schimbător
Căldură prin pereți	kcal/kg cl MJ/t	79.7 333.6	105.1 434.0	Creștere datorită modificării regimului termic

Tabel nr. III 11 - Implicații asupra emisiilor de NO_x și SO₂

Caracteristica	U.M.	Regim		Comentarii
		Per. I (gaz)	Per. II (gaz+anv.)	
Emisie NO _x	mg/Nm ³ la 10% O ₂	864	701	Scădere datorată atmosferei locale reducătoare creată de arderea anvelopelor uzate (limită UE 800 mg/Nm ³ la 10% O ₂)
Emisie SO _x	mg/Nm ³ la 10% O ₂	33	75	Nivel al emisiilor mult sub limitele impuse chiar și în condițiile unui aport suplimentar de sulf adus de anvelopele uzate (limită UE- 400 mg/Nm ³ la 10% O ₂)

Substituirea parțială a combustibililor clasici cu anvelope auto uzate are următoarele consecințe

✚ asupra emisiilor :

- impact neglijabil asupra emisiilor de pulberi la coș ;
- reducerea emisiilor de NO_x ;
- creșterea ușoară a emisiilor de CO ;
- impact neglijabil asupra emisiilor de HCl .

✚ asupra calității clincherului :

- nu afectează calitatea și proprietățile acestuia , partea anorganică , inclusiv metalele grele, fiind înglobate în clincher .

Concluzii

Cu toate aceste beneficii clare privind substituirea parțială a combustibilului gazos cu deșeuri de cauciuc în proporție de până la 30 % , din studierea literaturii de specialitate [21,23,48,49,52,55,81,93,120] rezultă următoarele aspecte :

- rezultatele testelor efectuate au indicat creșterea emisiilor de dioxine și furani cu până la 247 %
- creșterea emisiilor de hidrocarburi aromatice policiclice cu până la 287 %

- creșterea emisiilor de crom hexavalent cu până la 87 %
- creșterea emisiilor de mercur cu până la 8 %
- aceleași rezultate pentru NO_x , CO , SO₂ cu cele prezentate mai sus .

Cu toate acestea , conform [63,113] , o instalație bine proiectată și bine exploatată , poate conduce la emisii de poluanți în limite admisibile .

În consecință , în absența unei monitorizări “on line “ pentru toți indicatorii de calitate impuși prin actul normativ sau actul de reglementare , nu poate fi evaluată complet instalația de coincinerare și nu pot fi cuantificate neconformitățile .

III.3. Reciclarea cauciucului

Cauciucul regenerat poate constitui singur elastomerul de bază numai pentru câteva rețete de cauciuc nepretențioase , de exemplu ca umplutură la încălțăminte . În combinație cu cauciucul natural și cele sintetice , utilizarea cauciucului regenerat a devenit tot mai răspândită . Acest fapt se explică și prin unele avantaje pe care le prezintă amestecurile conținând cauciuc regenerat , în proporții bine alese [60,82] :

- reducerea timpului de amestecare ;
- îmbunătățirea extrudării și calandrării ;
- reducerea consumului de energie ;
- stabilitatea dimensională mai bună a semifabricatelor ;
- timpi de vulcanizare mai reduși .

În general ,materia primă de bază pentru cauciucul regenerat o constituie anvelopele uzate dar orice fel de deșeuri de cauciuc pot fi transformate în regenerat .

Deșeurile de cauciuc provin de la obiecte finite ce conțin cauciuc vulcanizat ; operația de recuperare a cauciucului este în esență un proces de devulcanizare , însoțit de îndepărtarea mecanică a unor componente nedorite .

Deși există numeroase procedee aplicate industrial pentru regenerarea cauciucului, nu s-a putut stabili cu precizie care este modul intim în care are loc devulcanizarea ; procesul în sine nu constă numai în ruperea punților de sulf , ci și în ruperea unor catene (în prezența peptizanților) , îmbibarea în prezența plastifiantului , degradări termo-oxidative și mecano-chimice [29,79,130] .

În afara cauciucului , în cauciucul regenerat se regăsesc și alți componenți ai amestecurilor inițiale cum ar fi oxidul de zinc , antioxidanții , etc. ; în funcție de proprietățile fizico-mecanice și conținutul în alți componenți , specialiștii stabilesc proporțiile de cauciuc regenerat în rețetele amestecurilor de realizat .

III.3.1. Procedee de devulcanizare

III.3.1.1. Devulcanizarea chimică

Procesul tipic constă în mixarea pudreței de cauciuc cu peptizanți și agenți de regenerare . De cele mai multe ori , această metodă este combinată cu energie mecanică și / sau termică pentru accelerarea procesului [77] .

Cei mai utilizați agenți de regenerare sunt disulfurile , mai precis arildisulfurile , cum ar fi difenil disulfurile , dixilen disulfurile sau tiofenolii .

Peptizanții utilizați frecvent sunt uleiurile aromatice cu temperatură de fierbere înaltă. Dezavantajul acestei metode constă în toxicitatea compușilor chimici folosiți și a condițiilor de regenerare [131] .

III.3.1.2. Devulcanizarea termo - chimică

Pentru acest tip de proces , efectul temperaturii este combinat de cele mai multe ori cu efectul chimicalelor , pentru ruperea punților polimerului , prin aceasta cauciucul trecând în forma plastică . Aceasta este una din cele mai vechi metode de regenerare a cauciucului , în care deșeurile sunt supuse aburului sub presiune pentru aprox. 48 h [94] . În timp , acest proces a fost îmbunătățit prin folosirea agenților de regenerare , scurtându-se timpul de reacție (5-10 h la 180 C) , însă totuși prea mult pentru aplicații practice [83] .

III.3.1.3. Devulcanizarea cu microunde (procesul de iradiere)

Devulcanizarea cu microunde este una din posibilele metode care utilizează tehnicile de iradiere . Principiul încălzirii cauciucului cu microunde a fost pus în discuție de Suryanarayanan [121] .

rotația dipolară joacă un rol important în încălzirea materialului polar , cum ar fi cauciucul nitrilic și cel policloroprenic. În contrast , încălzirea materialului nepolar , cum ar fi cauciucul natural , EPDM sau SBR , este un proces indirect . Prezența negrului de fum în cauciucul nepolar (EPDM , SBR) , face ca acesta să fie receptiv la energia microundelor . Ionii liberi care există la interfața dintre particulele de negru de fum și cauciuc , sunt atrași de câmpurile electrice ; viteza lor reprezintă energia cinetică dată de câmpul de microunde . Atunci când ionii liberi se ciocnesc cu moleculele nepolare , energia este convertită în căldură , care este transferată moleculelor nepolare .

Metoda de devulcanizare utilizând microunde a fost descrisă pentru prima dată de Goodyear Tire & Rubber Co. [102] . Particulele de cauciuc cu dimensiunea de 6-10 mm (de preferat fără fibre textile) sunt transportate printr-un sistem de tuburi transparente într-un câmp cu microunde ; materialul se încălzește rapid la 260 – 350 C în câteva secunde . Într-o publicație subsecventă , Fix [61] pune în discuție avantajele acestei metode și punctează că , costurile de devulcanizare sunt mult mai mici decât prețul cauciucului . În plus, transformarea din deșeurii în materie primă durează doar câteva minute . Cu toate acestea , o instalație la scară industrială nu poate fi operațională , având în vedere problemele privind controlul căldurii [94] . De asemenea , conform [102] s-a descoperit că la asemenea nivele de radiații , rețeaua tridimensională a elastomerilor vulcanizați este posibil să se rupă , deci încă un motiv în plus ca metoda să fie nerealistă .

III.3.1.4. Devulcanizarea biologică

Acest tip de devulcanizare este atractiv din punctul de vedere al selectivității sale . Cu toate acestea , sunt necesare mari eforturi pentru a găsi cultura de microorganisme adecvate

procesului . În acest scop , au fost testate microorganismele chemolitiotropice pentru devulcanizarea cauciucului natural sau butadien stirenic [26,53,132] .

Astfel , bacterii de tipul *Nocardia* sau *Thiobacillus* au fost folosite pentru devulcanizarea cauciucului natural , respectiv butadien stirenic . Devulcanizarea a fost observată pe o suprafață a particulelor de cauciuc de aproximativ 4,7 % , după abia 40 zile [26,64,78] .

Având în vedere aceste aspecte , procesul de devulcanizare biologică este încă foarte departe pentru a fi aplicat în industrie .

III.3.1.5. Devulcanizarea cu ultrasunete

Ideea procesului de devulcanizare cu ultrasunete a fost pusă pentru prima dată în discuție de Okuda și Hatano [106] în 1987 . Metoda promitea să dea rezultate maxime cu minimum de materiale și costuri de producție .

Deșeurile de cauciuc au fost expuse la unde ultrasonice de 50 kHz , în condiții normale de presiune și temperatură , pentru aproximativ 20 min. În timpul expunerii , legăturile C-S și S-S se rup , în timp ce legăturile C-C își mențin integritatea . Testele efectuate pe produsul obținut au relevat proprietăți asemănătoare cauciucului natural , însă cu alterații structurale .

Pornind de la această idee de bază , conform [30,54,65,70] , s-a descoperit că expunerea deșeurilor de cauciuc la unde ultrasonice mai mari , combinat cu presiune și temperatură mare , conduce la ruperea punților de sulf , păstrând proprietățile cauciucului nealterate . Acest nou proces reduce drastic timpul de devulcanizare și nu necesită catalizatori sau chimicale periculoase .

Cu toate acestea , mai mulți factori contribuie la aplicabilitatea restrânsă în practică a acestei metode . Unul dintre acești factori este posibilitatea distribuirii energiei ultrasonice pe toată suprafața cauciucului .

Concluzii

Cauciucul din anvelope este în mod esențial compus din trei tipuri de legături : C-C (347 kJ/mol), C-S (301 kJ/mol), and S-S (271,7 kJ/mol) [79] . În procesul de devulcanizare este necesar să se rupă legăturile S-S și C-S , iar în mod ideal să se mențină legăturile C-C . Problema principală este diferența mică între energia de legătură C-C și C-S , acest aspect

putând conduce la ruperea parțială a legăturilor C-C în timpul procesului de devulcanizare și în final la compromiterea polimerului prin depolimerizare [80,85] . Din acest motiv , deoarece cauciucul nu-și menține calitățile inițiale , devulcanizarea are aplicații limitate , fiind necesare foarte multe teste pentru a stabili condițiile de proces .

Cu toate acestea , procesul industrial de reciclare a cauciucului are o deosebită importanță economică întrucât cauciucul regenerat , având un preț de cost mult mai scăzut , ieftinește considerabil rețetele la care participă . Valorificarea deșeurilor de obiecte uzate confecționate din amestecuri de cauciuc are desigur , pe lângă valoarea economică , o reală valoare ecologică , în sensul minimizării deșeurilor din cauciuc .

Având în vedere resursele naturale limitate ale planetei ca și creșterea la rate exponențiale ale industriei cauciucului , este imperios necesar să fie continuate cercetările în domeniu , pentru a fi găsit un mod eficient de reciclare a deșeurilor de cauciuc [16] .

III.4. Valorificarea prin gazeificare și piroliză

Piroliza este procesul în care are loc degradarea termică a deșeurilor în absența aerului pentru a carboniza deșeurile și a produce uleiul de piroliză și gazul de sinteză . Acest proces poate fi denumit în alți termeni ca distilare termică . Piroliza poate fi o etapă a gazeificării sau o tehnologie distinctă [115] . Procesul de piroliză (degazeificare) al deșeurilor de cauciuc are loc la presiune atmosferică scăzută și la temperaturi ridicate .

Piroliza este cunoscută din tehnica procedurală industrială . În ceea ce privește tratarea deșeurilor , s-au urmărit avantajele pirolizei și anume :

- ✚ procedee necomplicate , care să poată funcționa și cu cantități mici de prelucrare , de până la 10 tone/h ;
- ✚ posibilitatea recuperării energiei și materiei prime ;
- ✚ posibilitatea de depozitare a produselor valorificabile în mod energetic ;
- ✚ flexibilitate față de diversele și schimbătoarele componente ale deșeurilor ;
- ✚ evitarea în mare măsură a impactului asupra mediului .

Cu ajutorul pirolizei deșeurilor se urmărește un scop asemănător cu cel al incinerării ; volumul deșeurilor se reduce considerabil și se transformă într-o formă ce face posibilă o depozitare fără impact semnificativ asupra mediului [41] .

Degazificarea sau piroliza cauciucului reprezintă descompunerea termică a materialului organic (în cazul de față deșeurii cauciuc) , eliminându-se compuși ca : oxigen , aer , CO₂ ,

abur , etc . În intervalele de temperatură cuprinse între 150 - 900 C se elimină compuși organici volatili , iar carbohidrații se descompun [26,95] .

Prin transformarea pirolitică a deșeurilor de cauciuc iau naștere diverse produse dependente de componenta materialului inițial , de parametrii de funcționare ai instalației , de condițiile de încălzire ale temperaturii de degazeificare și de durata reacției [116] .

Produsele finite care apar la finalul reacției , sunt :

- ✚ combustibil , respectiv hidrocarburi gazoase și hidrocarburi lichide ;
- ✚ apa de condens cu impuritățile dizolvate în ea ;
- ✚ reziduuri cum ar fi cocs (negru de fum) , metale , etc .

În România , acest procedeu de valorificare se utilizează în cadrul “ Instalației pilot pentru procesarea deșeurilor de cauciuc” , amplasată în comuna Țețchea, sat Telechiu, județul Bihor.

În cadrul noului obiectiv se prelucurează deșeuri de cauciuc mărunțit (tocat) provenite din: anvelope uzate, benzi transportoare, curele trapezoidale, etc.

În urma procesării se obțin: gaze combustibile, produse lichide combustibile, negru de fum impurificat și metale în următoarele cantități:

- **gaze combustibile** → 0,15 t/t deșeu → 750 t/an;
- **produse lichide combustibile** → 0,4 t/t deșeu → 2000 t/an;
- **negru de fum impurificat** → 0,38 t/t deșeu → 1900 t/an;
- **deșeuri metalice** → 0,07 t/t deșeu → 350 t/an.

Pentru realizarea producției sunt necesare următoarele utilități:

- **energie electrică**: 44,2 kw/t materie primă;
- **gaze combustibile**: 128 Nmc/t materie primă;
- **apă potabilă, PSI și pentru complectarea apei de răcire**: ~ 10 mc/zi.

Prelucrarea deșeurilor are la bază procesul de cracare pirolitică într-un reactor special dimensionat, la presiunea atmosferică , în condiții anaerobe și la temperaturi prestabilite de peste 450 °C.

Realizarea procedeuului tehnologic, în premieră în ROMÂNIA, constituie subiect a mai multor brevete cu înregistrarea proprietății intelectuale la OSIM.

Desfășurarea procesului tehnologic are loc în șarje cu faze continue în proces.

Materia primă este achiziționată și depozitată temporar pe o platformă betonată, după care urmează faza de mărunțire a cauciucului uzat, într-un utilaj specializat.

Tocătura obținută este încărcată în buncărul de alimentare a instalației, de unde este preluată cu ajutorul unui elevator și a unui șnec și trimisă într-un vas de dozare de unde este încărcat reactorul.

După încărcarea reactorului, începe încălzirea acestuia și odată cu aceasta agitarea materialului.

Încălzirea mantalei reactorului se realizează cu ajutorul gazelor arse rezultate în urma arderii în focar a fazei gazoase care rezultă din proces, optimizând eficient astfel bilanțul energetic al procesului. La pornirea instalației se poate folosi și combustibil lichid din producția proprie .

Gazele arse sunt emise în atmosferă prin intermediul unui coș având o înălțime de 15 m, care asigură o bună dispersie a poluanților emiși , chiar în condiții meteorologice defavorabile acesteia.

Este prevăzut un punct de monitorizare a gazelor arse care se emit în atmosferă. Sunt determinate continuu și înregistrate într-o bancă de date, concentrațiile poluanților și ale oxigenului, rezultatele putând da și o imagine asupra randamentului de ardere a combustibilului în focar. Concentrațiile poluanților din emisie: NO_x, SO_x, CO, COV și funingine sunt sub limitele impuse de Ordinul MAPPM nr. 462/1993 (conform procesului de automonitorizare).

Gazele fierbinți care ies din reactor sunt trecute printr-un anumit tip de ciclon, unde sunt reținute particulele antrenate, printr-o separare umedă cu ajutorul fracției grele produse în instalație. Particulele reținute sunt returnate în reactor.

După ciclone gazele sunt răcite în două trepte: o treaptă de răcire cu aer și una cu apă.

În această fază are loc o condensare parțială a vaporilor.

Fracția gazoasă este trecută printr-un spălător, în care cu ajutorul unor soluții alcaline sunt reținuți compușii nedorți.

După purificare, gazele sunt trecute printr-un separator de picături și colectate într-un vas tampon, după care sunt comprimate cu ajutorul unui compresor și depozitate într-un rezervor sub presiune.

Reglarea desfășurării procesului tehnologic se poate realiza astfel încât cantitatea de gaze care rezultă să nu depășească necesarul pentru încălzirea reactorului.

Procesul de condensare fracționată generează următoarele *fracții lichide*:

- *fracția ușoară*; numită combustibil pentru – 65 °C;
- *fracția medie*, un produs asemănător motorinei;
- *fracția grea*.

Fracțiile ușoară și medie sunt colectate și depozitate separat în vederea valorificării. Frația grea se colectează într-un sistem de stocare de unde se pompează într-un ciclon având rolul de agent de spălare a gazelor, ajungând în final din nou în reactor.

Prin modificarea unor parametri tehnologici se pot modifica caracteristicile produselor și raportul lor cantitativ.

În scopul eliminării degajărilor de compuși organici volatili care pot să apară în timpul colectării fracțiilor lichide este prevăzut un sistem prin care acești sunt reintroduși în procesul tehnologic.

Din procesul tehnologic rezultă și *negru de fum* impurificat cu metale, care se depune la fundul reactorului.

După terminarea procesului tehnologic, negrul de fum se evacuează într-un vas de colectare. Cu ajutorul unui separator electromagnetic sunt separate din negru de fum cea mai mare parte din *fragmentele metalice* rezultate din inserția metalică a anvelopelor, după care sunt depozitate într-un vas de colectare metale.

Procesul tehnologic este condus cu ajutorul tehnicii de calcul printr-un calculator de proces, care elimină orice eroare umană. Prin intermediul acestuia sunt urmăriți și reglați toți parametri pe tot parcursul desfășurării procesului tehnologic, având posibilități de semnalizare optică și acustică a situațiilor de avarie .

Rezultatele investigațiilor analitice efectuate de către INCERP Ploiești și DESAN CERCETARE București, au condus la o concretizare a principalele caracteristici ale produselor rezultate, astfel:

- ***gaze combustibile:***

- 2 - butan, 2 metil-butan → 70 %;
- propan, butan, 2, 4 - pentadiol → 20 %;
- 4 – heptanol, 4 – pentenă, pentan → 3 %;
- 2 – propenil – ciclohexan, 2 – 4 decadienă, nonadienă → sub 3 %.

tabel nr. III 12 - *produse lichide combustibile*: fracția ușoară și medie

Nr. crt.	Parametru determinat	Valoare determinată		Valoare limită		
		Fracția ușoară	Fracția medie	Motorină STR 7208-89	CLU STAS 54-80	Păcură STAS 51-83
0	1	2	3	4	5	6
1	Putere calorifică inferioară Kcal/Kg	10960	10650	9900	9650	9200 - 9500
2	**Sulf, maxim %	0,791	0,539	0,25-0,5	max. 2	3,3
3	Aciditate, alcalinitate	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă
4	Cifra de cocs	0,12	0,15	0,1	5	14-15
5	Apă, ppm	$7,2 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-1}$	lipsă	lipsă	lipsă
6	Cenușă	lipsă	lipsă	0,01	0,15 - 0,2	0,5
7	Temperatura de congelare °C	sub - 65	- 23	- 45	- 8	45 -50
8	Vâscozitate cSt	0,38	0,94	2,5 - 8,5	33	40
9	Impurități mecanice	lipsă	lipsă	lipsă	-	-

*Conform HG 142/2003 - 0,2 % S , respectiv 0,1 % , după 2008 .

Conform Ordinului MAPPM 462/1993 , limita max. a conținutului de sulf este de 1 % .

Analiza comparativă a rezultatelor conduce la următoarele concluzii:

- produsele prezintă un ecart energetic superior nivelului limită impus combustibililor de toate categoriile;
- din punct de vedere al conținutului de sulf produsele se recomandă doar pentru procesele de ardere în focare; **nu se încadrează la arderi în motoare termice;**

- aciditatea și alcalinitatea sunt în concordanță cu prevederile tuturor combustibililor;
 - cifra de cocs (CONRADSON – 10 %) arată că produsele pot fi arse ușor în focare, **dar ridică probleme la arderea în motoare cu ardere internă;**
 - conținutul de apă indică de asemenea utilizarea extractelor la formularea de combustibili pentru arderea în focare industriale;
 - nu au fost decelate impuritățile mecanice;
 - lipsa conținutului de cenușă și temperaturile de congelare foarte scăzute, indică conținutul ridicat în componente valoroase, **care după supunerea unor procedee de chimizare, pot fi valorificate ulterior** (cis butene, olefine, C₃ - C₅ și izomerii acestora);
 - temperatura de congelare a fracției ușoare este 65 °C, sub cele impuse prin STAS pentru motorină , CLU și păcură.
- ***negru de fum impurificat:***
 - C → 84 %, Conținut de cenușă → 15,8 %, S total → 2,3 %,
 - Al → 3760 mg/kg, As → 2 mg/kg, B → 4,6 mg/kg,
 - Ba → 85 mg/kg, Cd → 3,15 mg/kg, Co → 120 mg/kg,
 - Cr → lipsă, Cu → 145 mg/kg, Fe → 4560 mg/kg, Hg → lipsă,
 - K → 3517 mg/kg, Mg → 3540 mg/kg, Na → 1614 mg/kg,
 - P → 860 mg/kg, Zn → 38600 mg/kg.

Concluzii

Începând cu anul 1980 , numeroase proiecte de piroliză a deșeurilor de cauciuc , cu diferite variante ale acestei tehnologii , au fost propuse la nivel mondial [73,103,116,133,134] . Începând cu anul 1985 , au fost promovate peste 70 de proiecte . În cele din urmă , au fost construite doar patru instalații de piroliză care utilizează deșeuri de cauciuc .

În ciuda avantajelor propuse , rămân incertitudini cu privire la viabilitatea economică a acestui proces . Fezabilitatea economică a pirolizei cauciucului depinde de mai mulți factori cum ar fi costurile de producție , costurile de proces , cerințele de mediu (încadrarea în normele legale , monitorizarea) , calitatea produselor finite .

Negrul de fum rezultat din proces conține un nivel ridicat de cenușă , precum și un conținut ridicat de metale . Rezultatul : pentru a putea fi utilizat ca materie primă , sunt necesare alte procese pentru îndepărtarea acestor componenți .

Celelalte produse rezultate sunt mai slabe calitativ decât cele similare rezultate din țiței. Costurile mari de producție inhibă de asemenea tehnologia . Rafinarea produselor rezultate după specificațiile pieții necesită echipamente costisitoare , în consecință produse foarte scumpe .

Din toate aceste motive , rezultă că utilizarea pirolizei ca metodă de valorificare a deșeurilor de cauciuc este limitată , dacă nu , chiar nerealistă .

III.5. Valorificarea prin reșapare și canelare a anvelopelor





Reșaparea anvelopelor reprezintă un procedeu foarte economic de valorificare a anvelopelor uzate , ajungând în statele dezvoltate până la 15 % din producția de anvelope [126] , ținând cont de eforturile ce se depun pe plan mondial , pentru economisirea materiilor prime ce provin din țiței și gaze .

Anvelopele , prin construcția lor și consumul de materiale , au un preț de cost destul de ridicat ; scoaterea din uz a unor anvelope pentru defecte de mică importanță sau numai pentru uzura benzii de rulare , nu este economică . Pentru eliminarea acestui inconvenient , s-au elaborat procedee simple de remediere a unor defecțiuni legate de străpungerea locală a anvelopelor , precum și de refacere a benzii de rulare [31,62,101] .

Defecțiunile de mică întindere se repară prin degajarea zonei defecte și aplicarea prin confecție a straturilor distruse , urmată de vulcanizarea locală a porțiunii înlocuite .

Înlocuirea benzilor de rulare uzate poartă denumirea de “ reșaparea anvelopelor “.

Printre condițiile esențiale ce trebuie îndeplinite de o anvelopă pentru a putea fi reșapată, sunt amintite :

-  anvelopa să se găsească la limita de uzură admisă;
-  elementul de rezistență, carcasa, să fie cât mai bine conservat;
-  să nu prezinte tăieturi în flancuri sau la talon și să nu aibă urme de produse petroliere care pot ataca în continuare cauciucul;
-  să nu aibă o vechime mai mare de cinci ani.

Etapele necesare reșapării sunt următoarele :

Anvelopele selecționate se prelucrează pe o mașină de deșapare (prevăzută cu un sistem de fixare a anvelopei , cu flanșe) pentru înlăturarea resturilor benzii de rulare uzate și activarea suprafeței rămase libere . În fața benzii de rulare uzate se aduce un cuțit cu o formă specială , prin manevrarea căruia se îndepărtează banda de rulare uzată ; suprafața anvelopei se polizează pe porțiunea unde urmează să se aplice noua bandă de rulare . Această porțiune se tratează cu un solvent pentru îndepărtarea impurităților , după care se aplică 2 – 3 straturi de soluție de aderizare [122] .

În paralel , se pregătesc prin profilare , benzi de rulare corespunzătoare tipului respectiv de anvelopă . Benzile se taie la dimensiunile prescrise , se tratează cu un strat de soluție de aderizare și după îndepărtarea solventului , noua bandă se aplică pe o mașină de confecție . Mașina de confecție este similară cu cea de deșapare , dar în locul cuțitului este prevăzută cu role de presare . Se încheie banda de rulare și se presează cât mai bine anvelopa , urmărind eliminarea bulelor de aer .

Diversitatea mare a tipurilor constructive de anvelope , pentru care geometria balonului diferă de la o uzină producătoare la alta , a impus elaborarea unor procedee de reșapare care să permită eliminarea neconcordanțelor între matrițele folosite la reșaparea clasică și forma diferită a baloanelor de anvelopă .

Astfel , a fost elaborat un procedeu de realizare a benzilor de rulare , vulcanizate separat și care se aplică prin lipirea la rece pe anvelopa pregătită în prealabil , asemenea procedeeului descris mai sus .

De asemenea , noua bandă de rulare se poate realiza pe anvelopa pregătită pentru reșapare, prin suprapunerea unor folii de amestec din cauciuc , de circa 1 mm grosime și lățimea corelată cu geometria balonului ; acesta permite eliminarea zonei de îmbinare a benzii de rulare , practică în cazul realizării acesteia prin extrudere .

O altă metodă ce permite realizarea de economii suplimentare este canelarea. Pentru a putea fi canelate pneurile trebuie să nu prezinte urme de distrugere (perforări, tăieturi, smulgerea unor părți din profil), să mai aibă cel puțin 2-3 milimetri de sculptură pe profilul inițial astfel ca acesta să poată fi reprodus corect și să fie marcate de către firma constructoare . O primă canelare mărește aderența pneurilor la suprafața de rulare prelungind cu 30% durata de folosire, urmată de o reșapare care mărește durata de viață cu 100%, iar apoi se mai poate realiza o prelungire a duratei de viață cu încă 30% prin a doua canelare. Întregul ciclu canelare-reșapare-canelare poate mări durata de utilizare a unei anvelope cu 160%, ceea ce înseamnă obținerea de

mari economii pentru transportatori, având în vedere că ciclul canelare-reșapare-canelare costă doar 60% din prețul unei anvelope noi [101].

În ultimii ani au fost promovate noi metode de reșapare la cald sau la rece, precum și metode de control moderne ce utilizează defectoscopie nedistructivă, cu aparatură laser și softuri specializate pentru depistarea defecțiunilor interne [123]. Totodată, s-au modificat tehnologiile de fabricație pentru anvelopele de ultimă generație, suprafețele de rulare ale acestora fiind astfel realizate încât să permită o reșapare și una sau două canelări.

Concluzii

Deocamdată, metodele de prelungire a duratei de utilizare a anvelopelor prin reșapare și canelare nu au, în țara noastră, prea mulți adepți din două motive principale:

calitatea reșapării anvelopelor, înainte de 1989, a fost foarte slabă; autobuzele echipate cu anvelope reșapate și plescăitul care le însoțea erau asimilate cu un pneu reșapat la care s-au desprins capetele bandajului de cauciuc aplicat. Astfel de anvelope reșapate necorespunzător, dacă ar fi fost montate pe autoturisme, la vitezele de deplasare mari de pe șosele, ar fi constituit un adevărat pericol pentru siguranța circulației și de aceea a fost interzisă încă de la început utilizarea lor pe acest segment de autovehicule;

firmele de transport autohtone, în marea lor majoritate, au rămas cu vechea mentalitate de a utiliza la maximum anvelopele, astfel încât gradul de uzură la care ajung acestea nu mai permite reșaparea.

III.6. Valorificarea deșeurilor de cauciuc la producerea asfaltului

Măcinarea cauciucului este considerată o metodă fizică de reciclare a cauciucului. Materialul granulat este utilizat ca asfalt modificat, în SUA, Europa de Vest și Brazilia. Au fost studiate două tipuri de procese pentru producerea asfaltului cauciucat [50] și anume: procedeul umed și procedeul uscat.

În procedeul uscat, pudreta de cauciuc este adăugată direct în asfalt, cauciucul fiind practic amestecat cu bitumul cald. De altfel, această metodă este limitată pentru mixturile calde, nefiind potrivită la tratarea suprafețelor.

În procesul umed, pudreta de cauciuc este utilizată ca bitum modificat. Deșeurile de cauciuc este mixat cu bitumul, înainte de introducerea în agregat, materialul urmând să fie

încălzit la 149 – 180 C înaintea compactării . Aceasta face ca procesul să fie mai scump decât cel convențional și există probabilitatea eliberării de substanțe periculoase în timpul producerii mixturii și în cel al aplicării .

Datorită acestui fapt , utilizarea deșeurilor de cauciuc pentru producerea asfaltului nu a fost acceptată pe deplin . Pentru folosirea pe scară largă sunt necesare investiții inițiale mari în ceea ce privește creșterea timpului de procesare , a tehnicii noi și a echipamentelor utilizate [66].

Cele mai mari probleme rămân însă emisiile poluante și sănătatea populației . În acest sens , conform [19,32] , asfaltul care conține pudră de cauciuc , comparativ cu cel convențional , conduce la expunerea lucrătorilor din domeniu la particule totale , particule solubile în benzen , hidrocarburi aromatice policiclice și compuși organici cu conținut de sulf . De asemenea , au fost detectate concentrații mari de monoxid de carbon în zona limitrofă .

În concluzie , asfaltul cauciucat poate constitui o promisiune ca modalitate de gestionare conformă a deșeurilor de cauciuc , însă puține țări sunt pregătite s-o adopte , fără o mai bună cunoaștere a impactului produs asupra mediului și asupra sănătății populației .

III.7. Importanța valorificării deșeurilor de cauciuc

- La ora actuală, anvelopele uzate pot fi reciclate în întregime. Astfel, milioane de anvelope iau calea reciclării. Cele mai multe provin din parcul de mașini de turism precum și cele de autobuze și camioane.
- Industria de reciclare s-a dezvoltat datorită eforturilor considerabile depuse în domeniul colectării anvelopelor uzate , a tehnicilor de tratare și a cercetării domeniilor de aplicație pentru materiile prime recuperate.
- Ca exemplu, în Finlanda, începând cu anul 2000, peste 90% din anvelopele uzate colectate sunt reciclate [14] .
- În Belgia, începând cu anul 2006, au fost introduse noi obiective și măsuri astfel încât toate anvelopele uzate colectate să fie reșapate sau reciclate [14] .
- În Europa, industria de reciclare a anvelopelor este coordonată de Asociația Europeană a Producătorilor de Anvelope și Cauciuc (ETRMA) și de Asociația de Reciclare a Anvelopelor (ETRA)
- În România - S.C. ECOANVELOPE S.A. este singura societate autorizată pentru gestionarea anvelopelor uzate conform Ordinului comun MEC/MMGA nr.386/243/2004

În țară sunt autorizate **70 de societăți comerciale care desfășoară activitatea de colectare și valorificare** deșeurilor de cauciuc, inclusiv anvelope uzate .

Dintre acestea, **valorifică anvelope uzate prin :**

- **Reciclare:** 1 (S.C. Artego S.A.Tg. Jiu)
- **Reșapare:** 1 (S.C. Supermag Imperial S.R.L. Câmpulung Moldovenesc)
- **Piroliză:** 1 (S.C.Pyrogum S.A. Telechiu Bihor)
- **Coincinerare:** 3 (S.C. Lafarge Ciment (România)S.A., S.C. Holcim România S.A., S.C.Carpatcement Holding S.A.)

Conform [14] , în perioada de referință 2004 – 2007 , din totalul de anvelope uzate colectate și valorificate , au fost valorificate prin reciclare , reșapare sau valorificare termoeenergetică , cantitățile prezentate în tabelul III13 :

Tabel nr. III 13 - anvelope valorificate prin reciclare , reșapare sau valorificare termoeenergetică

Anvelope uzate colectate și valorificate	2004	2005	2006	2007
Total, din care:	9.995	17.118	29.221	34.518
Reciclate	3.400	4.278	4.628	5.532
Reșapate			172	104
Valorificate termoeenergetic	2.582	12.000	17.728	22.117

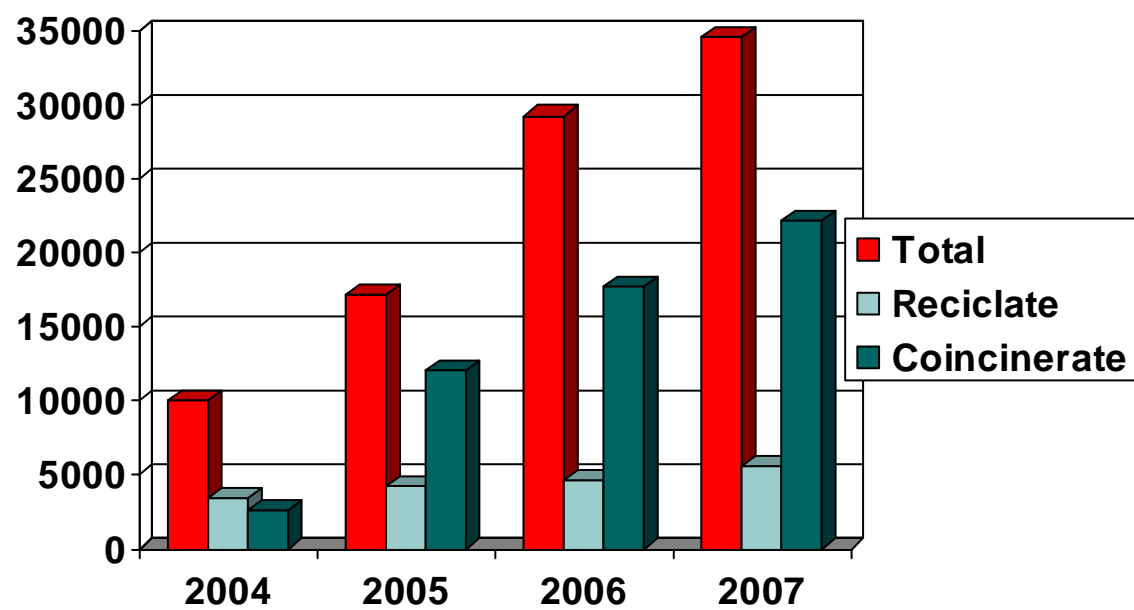


Fig. nr. III 2 - valorificarea anvelopelor uzate în perioada 2004 - 2007

Se observă că din punct de vedere cantitativ , metoda de valorificare prin incinerare a depășit-o pe cea de valorificare prin reciclare , deși din punctul de vedere al ierarhizării priorităților , aceasta din urmă este preferată ca opțiune de gestionare a deșeurilor , luând în considerare principiul de *conservare a resurselor primare* .

Având în vedere că singura societate din țară care valorifică anvelopele uzate prin reciclare (regenerare) este S.C. Artego S.A.Tg. Jiu , se poate concluziona că totuși cantitățile de anvelope uzate procesate anual prin această metodă , sunt relativ mari .

IV. IMPACTUL PRODUS ASUPRA COMPONENTELOR DE MEDIU DE DEȘEURILE DIN CAUCIUC GESTIONATE NECORESPUNZATOR

Un impact major asupra componentelor de mediu (aer , apă , sol , inclusiv factorul uman) este generat de gestionarea necorespunzătoare a deșeurilor din cauciuc , un motiv foarte important fiind și acela al lipsei unei legislații în domeniu până de curând (anul 2004) .

IV.1.Impactul produs asupra atmosferei

IV.1.1.Factori de emisie ; poluanți rezultati din procesul de ardere necontrolată a deșeurilor de cauciuc

Deșeurile de cauciuc (anvelope uzate) nu sunt subiectul unei combustii spontane . Un incendiu apărut din diverse motive la un depozit de deșuri produce arderea necontrolată a acestora , denumită ardere deschisă . Acest tip de evenimente conduc la o combustie incompletă , eliberând un fum dens (fig. nr. IV 1) constituit din diverse hidrocarburi , precum și cenușă reziduală , toate acestea putând afecta serios sănătatea subiecților din zonele limitrofe , ca și componentele de mediu [110] .

Deși în multe state arderea în aer liber a anvelopelor uzate este interzisă , în România nu există un act normativ care să o facă în mod explicit . De aceea , sunt foarte multe cazuri când pot apărea incendii la un depozit de anvelope uzate , când anvelopele sunt incendiate pentru a constitui un mijloc de încălzire pe timpul iernii , sau pur și simplu se dorește de către generatori eliminarea lor prin această metodă .

Fig. nr. IV 1 - arderea necontrolată a anvelopelor uzate



Conform *Metodologiei Air Pollution 42 (AP 42)* , poluanții care rezultă din arderea deschisă (în aer liber) a deșeurilor din cauciuc (anvelope uzate) sunt *particule metalice* , *hidrocarburi aromatice policiclice* , respectiv *compuși organici volatili* . În cazul în care factorii de emisie prezentați în continuare sunt utilizați pentru a estima emisiile rezultate de la o poluare accidentală , trebuie să se aibă în vedere faptul că emisiile de la arderea deschisă a anvelopelor depind în general de rata de ardere . Astfel , un potențial mai mare de emisie se găsește la rate de ardere mai mici (cum ar fi în cazul unui foc mornit) .

Tabel nr. IV 1 - Factorii de emisie pentru particulele metalice rezultate de la arderea a 1 kg anvelopă :

POLUANT (PARTICULE METALICE)	FACTOR DE EMISIE (mg/kg anvelopă)
Aluminiu	3,07
Antimoniu	2,94
Arseniu	0,05
Bariu	1,46
Calciu	7,15
Crom	1,97
Cupru	0,31
Fier	11,80
Plumb	0,34
Magneziu	1,04
Nichel	2,37
Seleniu	0,06
Siliciu	41,00
Sodiu	7,68
Titan	7,35
Vanadiu	7,35
Zinc	44,96

TOTAL	140,9
--------------	--------------

Tabel nr. IV 2 - Factorii de emisie pentru hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) rezultate de la arderea a 1 kg anvelopă :

<i>POLUANT (HIDROCARBURI AROMATICE POLICICLICE)</i>	FACTOR DE EMISIE (mg/kg anvelopa)
Acetonaftena	718,20
Acetonaftilena	570,20
Antracen	265,60
Benzopiren	173,80
Benzofluoranten	501,1
Benzantracen	7,90
Crisen	48,30
Dibenzantracen	54,50
Fluoranten	85,70
Indenopiren	58,60
Naftalina	0,00
Fenantren	28,00
Piren	35,20
TOTAL	2545,7

Tabel nr. IV 3 - Factorii de emisie pentru compuși organici volatili (COV) rezultati de la arderea a 1 kg anvelopă :

<i>POLUANT (COMPUȘI ORGANICI VOLATILI)</i>	FACTOR DE EMISIE (mg/kg anvelopă)
Metil bifenil	12,71
Fluoren	191,27

Metilnaftalina	620,67
Benzaldehida	825,04
Benzen	1526,39
Benzodiazina	13,12
Benzofuran	40,62
Benzotiofen	50,37
Bifenil	190,08
Butadiena	117,14
Cianobenzen	203,81
Ciclopentadiena	67,40
Dihidroinden	9,82
Dimetilbenzen	323,58
Dimetilhexadiena	6,22
Dimetil naftalina	35,28
Etilenbenzen	568,72
Etilenmetil benzen	562,44
Etil benzen	138,94
Etilmetil benzen	537,60
Inden	472,74
Izociano benzen	283,78
Izociano naftalina	10,75
Limonen	48,11
Metiletilen benzen	166,41
Metil benzen	1129,80
Metil ciclohexena	3,91
Metil hexadiena	15,59
Metil inden	80,41
Metil naftalina	144,78
Metil tiofen	4,39
Fenol	337,71
Propil naftalina	26,80
Propil benzen	19,43

Stiren	618,77
Tiofen	17,51
Triclorfluorometan	138,10
Trimetil benzen	195,59
TOTAL	97 180

Așadar , dacă se consideră o anvelopă cu greutatea medie de 7 kg ca referință, prin arderea deschisă a acesteia , sunt emise in atmosferă :

Particule metalice - 0,98 g ;

Hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) – 17, 82 g ;

Compuși organici volatili (COV) - 680,26 g .

IV.1.2 Efectele poluanților asupra atmosferei

Compușii organici volatili reprezintă o familie de poluanți , de o mare diversitate și complexitate , constituită din compuși hidrocarbonați , ce includ și compuși formați prin înlocuirea parțială sau totală a atomilor de hidrogen cu alți atomi ca : oxigen , azot , halogeni , sulf , care le conferă proprietăți chimice speciale . Din această categorie de poluanți fac parte în principal : hidrocarburile alifatiche , hidrocarburile alifatiche halogenate , hidrocarburile aromatice monucleare , hidrocarburile aromatice polinucleare (policiclice) , hidrocarburile policiclice clorurate , etc ; acești compuși sunt de regulă volatili în condiții ambiante . Emisiile de COV au impact asupra aerului, solului și pânzei freactice .

Termenul de *volatili* atribuit compușilor organici este uneori aplicat arbitrar , deoarece nu s-a stabilit încă o valoare standard a nivelului de volatilitate , la o anumită temperatură și presiune . Conform US – Environmental Protection Agency , sunt considerați volatili acei compuși care la la 20 C au presiune de vapori mai mare de 0,13 KPa . Există aproximativ 150 compuși cu această proprietate ,predominând hidrocarburile cu 4-12 atomi de carbon (parafine , olefine, aromatice) .

Potrivit unor autori [67] , se consideră că și compușii aflați în atmosferă parțial în stare gazoasă , solidă sau lichidă (compuși organici semivolatili) fac parte din categoria compușilor organici volatili (COV) .

a) Participarea la poluarea fotochimică

S-a constatat atât la scară locală cât și regională , formarea ceții fotochimice în zonele puternic însorite și cu emisii importante de NO_x și COV . Ceața fotochimică este rezultanta unei serii de sute de reacții chimice care generează într-o fază intermediară ozonul și ulterior numeroși compuși hidrocarbonați , oxidați și nitrați .

Acest ciclu natural al NO_x care asigură menținerea unei concentrații stabile de ozon în atmosferă , este perturbat de prezența compușilor organici volatili , care consumă o parte din NO , blocând astfel consumul obișnuit al ozonului .

Prin reacția unor compuși organici volatili cu radicalul OH , COV se transformă în radicali organici oxidați numiți peroxi , care reacționează preferențial cu NO , formând compuși destul de stabili de PAN (nitrați de peroxi acetil) .

Consecința consumului de NO în reacțiile cu radicalul peroxi , este perturbarea ciclului inițial care permite distrugerea ozonului [1] . Creșterea anormală a concentrației de ozon troposferic , la care se adaugă și cea a produșilor de oxidare , are efecte nefaste asupra agriculturii și pădurilor .

b) Participarea la efectul de seră

Cu excepția metanului , compușii organici volatili au o participare redusă la efectul de seră . Clorofluorocarburile (CFC) intervin cu circa 15 % la efectul de seră. De asemenea , mai pot interveni și alți compuși organici volatili ale căror molecule absorb radiația infraroșie , dar efectul lor este slab și concentrația în atmosferă este scăzută .

c) Pierderi de energie și materii prime ; risc de incendii

Deoarece compușii organici volatili sunt în marea lor majoritate compuși combustibili , emisiile lor în atmosferă sunt adeseori privite ca o risipă de energie latentă ; de aceea se recomandă captarea și incinerarea controlată , cu recuperarea căldurii [111]. Emisiile de compuși organici volatili inflamabili și explozivi reprezintă surse potențiale de risc de incendiu .

IV.1.3 Reglementări privind limitele admisibile ale poluanților în aer

IV.1.3.1 Reglementări internaționale

Având în vedere că anual se emit în atmosferă zeci de milioane de tone de compuși organici volatili , cu efecte negative asupra mediului și sănătății oamenilor , a fost necesară limitarea emisiilor acestor poluanți și evitarea poluării transfrontieră pe distanțe lungi , obiective propuse în Convențiile și Protocoalele internaționale .

Ca parte semnatară a Convenției de la Viena privind protecția stratului de ozon din 22 martie 1985 , a Protocolului de la Montreal privind substanțele care epuizează stratul de ozon din 16 septembrie 1987 (ratificate prin Legea nr. 84/1993) și a Convenției de la Geneva asupra poluării atmosferice transfrontiere pe distanțe lungi , din 1991 (ratificată prin Legea nr. 8/1991) , România s-a angajat să ia măsuri pentru reducerea până în anul 2000 a nivelului de compuși organici volatili cu 50 % din nivelul calculat pentru anul 1986 .

Pentru a reduce emisiile de compuși organici volatili , la nivel național s-au definit ca prioritate următoarele măsuri :

- utilizarea unor materiale sărace în compuși organici volatili ;
- reducerea emisiilor de COV din transporturi ;
- reducerea emisiilor de COV din industrie ;
- intensificarea monitorizării calității aerului .

IV.1.3.2. Reglementări naționale

Reglementările naționale despre limitarea emisiilor de COV sunt stipulate în Ordinul MAPPM nr. 462/1993 referitor la Condițiile tehnice privind Protecția Atmosferei .

Potrivit acestei legislații , aflată în prezent în vigoare , compușii organici volatili au fost împărțiți în funcție de toxicitatea lor în trei clase . Limitele aplicate acestor categorii de substanțe se corelează cu debitele masice , pentru fiecare clasă în parte .

Pentru compușii cu risc potențial de cancer , restricțiile se situează la nivelul clasei 1 (20 mg/Nmc pentru un debit masic de $0,1 > \text{kg/h}$) . Pentru compușii organici încadrați în categoria substanțelor cancerigene s-au elaborat limite de emisie separate , restricțiile fiind mult mai severe : 0,1 – 5 mg/Nmc pentru debite masice de $> 0,5 - 25 \text{ kg/h}$, funcție de toxicitatea celor trei clase .

De asemenea a fost transpusă Directiva 1999/13/EC – Directiva COV din solvenți prin HG 699/2003 modificată și completată cu HG 1902/2005 , însă aceasta reglementează numai utilizarea solvenților organici cu conținut de compuși organici volatili , în anumite activități și instalații [39] .

IV.2. Impactul produs asupra solului

Mișcarea poluanților în sol , manifestată sub forma unor procese de dispersie – difuzie , se desfășoară în general prin mișcarea fluidelor /soluțiilor ce conțin poluanți în sol , considerat ca un mediu poros [104] . În studiul proceselor de difuzie se urmărește rezolvarea unor probleme ca :

- viteza de evoluție a procesului de migrare a poluanților în sol ;
- distanțele , dimensiunile zonei influențate ;
- stabilirea concentrației de poluant la diferite distanțe față de sursa de poluare ;
- stabilirea zonelor de protecție sanitară ;
- stabilirea zonelor necesar a fi izolate , ca primă etapă în procesul de remediere.

O parte din particulele metalice împreună cu emisiile gazoase rezultate din arderea deschisă a deșeurilor de cauciuc ajung direct în sol , iar restul sunt dispersate în atmosferă , de unde sunt aduse în sol , cu ajutorul precipitațiilor [126] . Dintre metalele care rezultă și care au fost enumerate mai sus , câteva au proprietăți cancerigene și anume Cr , Ni , Ar , Sb , Fe , Se [84] .

În ceea ce privește plumbul (Pb) , prezența sa în sol determină dereglări ale unor funcții vitale ale plantelor (respirație , transpirație , fotosinteză) .

Cuprul (Cu) are efecte toxice asupra plantelor , provocând totodată boli specifice la animale .

Hidrocarburile aromatice policiclice (HAP) rezultate în urma arderii se regăsesc sub formă de particule care plutesc în aer sub formă de praf foarte fin , sau se depun în sol sau pe vegetație , contaminându-le . Conform legislației din domeniul chimicalelor , hidrocarburile aromatice policiclice sunt substanțe cancerigene , mutagene și toxice pentru reproducere .

IV.2.1. Reglementări privind limitele admisibile ale poluanților în sol

Valorile de referință și anume valori normale , praguri de alertă , respectiv praguri de avertizare pentru elemente chimice din soluri - compuși anorganici (metale) , respectiv hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) sunt reglementate prin HG 756/1997 privind evaluarea poluării mediului .

IV.3. Impactul produs asupra apelor de suprafață

Poluarea apelor de suprafață are loc în majoritatea cazurilor prin :

- poluare difuză , în urma scurgerii apelor de pe maluri în caz de ploaie , a contactului apă – sol ;
- poluare concentrată , ca urmare a descărcărilor organizate de ape uzate epurate sau nu , de pe platforme industriale sau din localități .

Se apreciază că în unele zone poluarea difuză poate reprezenta circa 50 % din aportul total de poluanți în sursele de apă [117] .

În general , transportul poluanților în apele naturale este un proces complex , implicând acțiuni de natură fizică , chimică sau biologică . Fizic , poluanții sunt transportați și dispersați în principal prin curenții de apă induși , de exemplu de vânt și/sau de satisfacerea bilanțului hidrologic . Valurile de vânt nu contribuie direct la transportul substanțelor dar , prin generarea turbulenței în apă și interacțiunea cu mișcarea generală a apei , sunt implicate indirect în întregul proces al dispersiei .

În cazul de față , particulele metalice , respectiv hidrocarburile aromatice policiclice depuse pe sol în urma procesului de ardere , sunt antrenate sub formă de levigat (în timpul precipitațiilor) - poluare difuză și pot ajunge în cursurile naturale de apă , sau chiar în pânza freatică [24] .

Metalele grele , în cazul acesta Fe , Cr , Zn , Cu , Pb , datorită naturii lor toxice, au un puternic impact negativ asupra mediului .

În ceea ce privesc hidrocarburile aromatice policiclice , acestea nu sunt biodegradabile și au tendința de a rezista metodelor biologice convenționale de tratare a apelor . Toxicitatea variază , depinzând atât de speciile biotice , cât și de compoziția moleculară . Așa cum s-a precizat anterior este recunoscut potențialul cancerigen , mutagen și toxic pentru reproducere al hidrocarburilor aromatice policiclice .

IV.3.1. Reglementări privind limitele admisibile ale poluanților în apele de suprafață

Valorile limită ale indicatorilor metale (fracțiune dizolvată , concentrație totală) , hidrocarburi aromatice policiclice , respectiv compuși organici , sunt reglementate prin Ordinul MAPM nr. 1146/2002 , pentru aprobarea Normativului privind obiectivele de referință pentru

clasificarea calității apelor de suprafață ; acest Ordin înlocuiește prevederile STAS 4706/1988 « Ape de suprafață – Categoriile și condițiile tehnice de calitate » .

IV.4. Impactul produs asupra stării de sănătate

Un concept important în toxicologie este cel de concentrație (cantitatea de substanță raportată la volumul în care este distribuită) . Acest parametru permite evaluarea cantității de substanță în mediu și pe această cale se pot estima efectele toxice potențiale [98] .

Dacă o substanță chimică este folosită intenționat pentru a omorî sau a controla anumite specii biologice , aceste specii se numesc *specii țintă* . Alte organisme din acea zonă (ecosistem) care pot suferi de asemenea efectele toxice ale acelei substanțe , se numesc specii *non țintă* . Comportarea fiecărei specii în raport cu o substanță chimică dată depinde de următorii factori :

- *natura* substanței chimice ;
- *concentrația* substanței chimice ;
- *timpul* de expunere ;
- *toxicitatea* substanței pentru acea specie particulară .

Un concept fundamental în toxicologie îl reprezintă *concentrația substanței chimice* . Simpla prezență a unei substanțe toxice nu reprezintă neapărat un pericol real ; concentrația și cantitatea substanței chimice vor determina până la urmă efectele toxice. Astfel , cunoscând concentrația unei substanțe chimice pentru o perioadă de timp , se poate prognoza ce se va întâmpla cu o serie de specii care vor fi expuse la acea substanță [107] . În acest caz se vorbește de toxicitatea acută (pe termen scurt) a unei substanțe . Toxicitatea acută a multor substanțe chimice este cunoscută atât pentru oameni cât și pentru animale . De asemenea sunt multe substanțe chimice pentru care toxicitatea nu este cunoscută , sau este cunoscută doar pentru câteva specii.

Un pericol real îl reprezintă de asemenea expunerea pe termen lung , la nivele scăzute ale concentrației diferitelor substanțe chimice . O serie de forme de cancer uman și diferite anomalii ale organismelor biotice pot fi determinate de expunerea cronică a acestora la substanțele chimice existente în natură .

Mult mai dificilă este evaluarea toxicității sub-acute sau cronice (pe termen lung) pentru o serie de substanțe chimice , pentru că unele substanțe se acumulează progresiv în lanțul alimentar . Unele din ele sunt ușor metabolizate de organism ; altele se pot acumula . Multe din cauzele care determină modificări genetice sau cancerigene sunt adesea asociate substanțelor toxice .

Dificultatea în evaluarea toxicității cronice constă în faptul că aceasta nu este întotdeauna evidentă , într-un punct critic . Problema efectelor cronice ale substanțelor chimice în mediu este încă una din marile întrebări ale comunității tehnice [107 .

IV.4.1. Efectele poluanților asupra stării de sănătate

Hidrocarburile aromatice

- compușii sunt toxici la absorbție , prin inhalare , sau contactul cu pielea ;
- manifestă o toxicitate extrem de ridicată care acționează la nivelul organelor vitale : creier , inimă , ficat și plămâni ;
- pot cauza depresii ale sistemului nervos central , tulburări de concentrare , tulburări digestive , tulburări hepatice și renale , oboseală , cefalee , pierderi de cunoștință ;
- benzenul și compușii benzenici provoacă modificări ale sângelui , expunerile cronice cauzează leucemie ;
- sunt foarte reactive și inflamabile .

Compușii organici volatili (COV)

Compușii organici volatili emiși în atmosferă pot avea efecte negative asupra stării de sănătate . Aceste efecte pot fi legate fie de compușii propriu-zis , fie de produșii lor de transformare . Compușii Organici Volatili au efecte iritante asupra ochilor, nasului și gâtului, provocând dureri de cap, pierderea coordonării mișcărilor, greață, prejudicii ale ficatului , rinichilor și sistemului nervos central. Anumiți COV cauzează cancer și alterări ale funcției de reproducere la animale și om.

Semnele cheie și simptomele asociate cu expunerea la COV includ conjunctivite, disconfort nazal și faringian, dureri de cap , reacții alergice cutanate, respirație îngreunată,

scăderea nivelului olinesterazei serice (enzimă sintetizată de ficat, a cărei concentrație în sânge scade în caz de insuficiență hepatică cronică), greață, vărsături, epistaxis, oboseală, amețeli.

În prezent, nu se cunoaște exact ce efecte asupra sănătății umane au nivelele compușilor organici care se găsesc în mod obișnuit în încăperi. Există însă studii care atestă existența unor concentrații de poluanți organici de 2-5 ori mai mari în interiorul caselor, decât în exterior [1].

Metale

Arsen

Efectul arsenului asupra oamenilor, animalelor și plantelor depinde de concentrația și de compusul chimic în care acesta se găsește; arsenul metalic este puțin toxic [100].

Arsenul din praful provenit din aer (cum este cazul de față), cauzează iritarea pielii și a membranelor mucoase, absorbția făcându-se mai ales pe porțiunile umede ca cele de la cutele pielii. Apar dermatite, bronșite ușoare, iritații nazale. La o expunere mai severă are loc perforarea septului nazal.

Plumb

Intoxicarea cu plumb este cea mai răspândită în mediile profesionale, după cea cu oxid de carbon. Intoxicarea cu plumb poate proveni din aer, apă sau alimente.

Plumbul este absorbit prin aparatul gastroinstinal și respirator. Plumbul inhalat sau absorbit nu se reține în întregime în corp. Studiile au arătat că mai puțin de 10% din plumbul ingerat este reținut pe traseul gastrointestinal și între 25 – 50% este reținut și absorbit de sistemul respirator după dimensiuni, formă și densitate a particulelor [100].

Plumbismul este caracterizat de crampe abdominale, dureri de cap, constipație, pierderea poftei de mâncare, oboseală, anemie, paralizia nervilor motori, encefalopatie.

Cupru și zinc

Intoxicațiile cu zinc și cupru produc manifestări digestive manifestate prin gastroenterite cu vomă, gastroenterite acute și colici.

Așa cum s-a menționat anterior, cromul, nichelul, seleniul, stibiul, au proprietăți cancerigene.

Concluzii

Deșeurile din cauciuc sunt clasificate ca nepericuloase în accepțiunea HG 856/2002 , privind evidența gestiunii deșeurilor și aprobarea listei cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase . Cu toate acestea , o gestionare necorespunzătoare , constând în principal în apariția unui incendiu la un depozit , poate conduce la :

- emisii toxice (COV) provenite din arderea necontrolată ;
- compuși grei deosebit de periculoși pentru om și mediu - metale grele , respectiv hidrocarburi aromatice policiclice , acestea putându-se depune pe vegetație și creând probleme în lanțurile trofice .

De asemenea , așa cum s-a menționat anterior , anvelopele uzate sunt locuințe ideale pentru rozătoare și locuri de dezvoltare a insectelor care transmit febra dengue și febra galbenă ; anvelopele facilitează înmulțirea a două specii de insecte și anume Aedes aegypti și Aedes albopictus , acestea fiind principalii vectori de transmitere a febrei dengue .

Costurile de înlăturare a efectelor sunt extrem de mari , motiv suficient pentru întreprinderea tuturor măsurilor de prevenire a incendiilor la depozitele de deșeuri din cauciuc , pentru elaborarea unor norme de depozitare corectă , în vederea minimizării riscului .

Iată cum un deșeu considerat nepericulos ca atare , se poate constitui într-un adevărat pericol pentru sănătatea mediului și a factorului uman .

V. REGENERAREA CAUCIUCULUI

V.1. Generalități

Încă de începutul secolului trecut s-au depus eforturi în vederea reutilizării deșeurilor de cauciuc care trebuie să fie regenerare în acest scop . Marea importanță a regeneratului în industria prelucrătoare de cauciuc constă și astăzi în posibilitatea recuperării cauciucului vechi și în punerea la dispoziție a unor materiale ieftine și în mare parte de valoare superioară . Cauciucul regenerat reprezintă pentru industria cauciucului , ceea ce reprezintă deșeurile de fier pentru industria oțelului și cele de sticlă pentru industria sticlei [128] .

În anii de după 1920 , proporția de regenerat a crescut până la aprox. 25 % din cantitatea de cauciuc brut prelucrat și se menține cu diferențe mici la acest nivel . Se constată că , consumul de regenerat depinde de prețul cauciucului , în sensul că atunci când prețul cauciucului crește , se utilizează mai mult regenerat în scopul ieftinirii produselor [95] . În fig. V 1 se prezintă modul în care se împarte cantitatea de regenerat între diferite state :

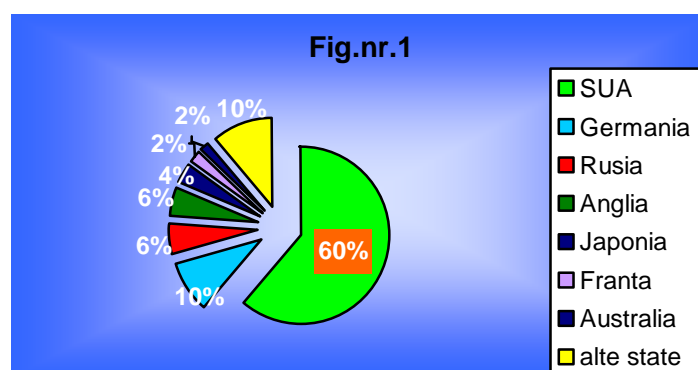


Fig. nr. V 1 - cantitatea de regenerat între diferite state

Materia primă pentru producerea regeneratelor este constituită din deșeurile de fabricație și din cauciucul vechi , adică din articolele de cauciuc uzate . Calitatea regeneratelor depinde în mare măsură de felul deșeurilor , astfel încât acestea trebuie sortate cu atenție după conținutul de cauciuc și densitate .

Procedeele de regenerare a cauciucului natural și a celui sintetic sunt deosebite, așa că la regenerare este necesar ca deșeurile să fie sortate și din acest punct de vedere .

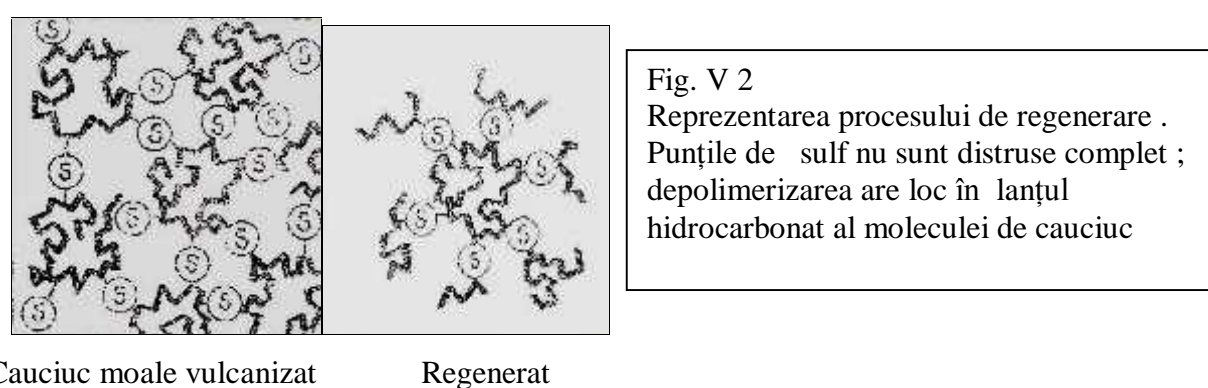
Regeneratele de bună calitate prezintă importanță și la prelucrarea amestecurilor . Ele înlesnesc o plastifiere mai rapidă și mai puternică a amestecurilor , în comparație cu cele

prelucrate fără adaos de regenerare ; economia de energie electrică poate ajunge până la 30 % . Regeneratele micșorează « îmbibarea » amestecurilor , astfel încât acestea pot fi calandrate și profilate mai exact în ceea ce privesc dimensiunile [124] .

Până acum nu s-a reușit nici pe scara tehnică și nici în laborator regenerarea cauciucului în adevăratul sens al cuvântului , adică separarea sulfurului din vulcanizat și refacerea substanței cauciuc inițiale . Procedeele tehnice de regenerare se limitează la modificarea structurii elastice a vulcanizatorilor , astfel încât acestea să capete capacitatea de deformare plastică [25,68] .

V.2. Principiul procedurii de regenerare

Regenerarea vulcanizatorilor de cauciuc natural poate fi considerată drept o continuare a reversiunii la vulcanizarea cauciucului natural , prin care are loc o replastifiere legată de micșorarea elasticității și a proprietăților de rezistență . Dacă deșeurile de cauciuc natural măcinat se încălzesc de exemplu timp de 3 ore la 180 C , atunci fenomenul reversiunii continuă , până ce materialul este complet plastifiat . Este vorba deci de un fenomen de depolimerizare sub influența oxigenului [25,68] . Deoarece la regenerare nu se poate constata o scindare a sulfurului legat , efectul de plastifiere se poate explica numai admitând că moleculele de cauciuc sunt ele însele rupte și se formează fragmente independente și mobile de vulcanizat, așa cum rezultă din figura următoare :



Cea mai mare parte a legăturilor duble se mențin și datorită acestui fapt se păstrează și capacitatea de vulcanizare a materialului . Structura nou formată se deosebește foarte mult de structura inițială a cauciucului natural . Moleculele de regenerat dispun de o mobilitate internă mai redusă și din această cauză sunt mai puțin elastice și au o capacitate de curgere mai mică .

Proprietățile fizice , de exemplu rezistența la rupere, sunt de asemenea mai slabe decât la cauciucul natural , astfel încât amestecurile constând numai din regenerat pot fi utilizate numai pentru articolele cărora li se impun condiții de calitate mai puțin severe .

Se consideră că esența procesului de regenerare a cauciucului constă într-o transformare reversibilă a formei stabile a cauciucului (cauciuc vulcanizat) în forma metastabilă (cauciuc brut) , sau că regenerarea este un proces de depolimerizare a substanței cauciuc din cauciucul vulcanizat . Makarov [99] privea regenerarea ca « un proces de dezintegrare mecanică a complexilor moleculari ai vulcanizatului sub acțiunea temperaturilor ridicate , acest proces completându-se cu o degradare termică » .

O teorie [71] prezintă mecanismul de regenerare pornind de la concepțiile asupra moleculelor filiforme de cauciuc , încolăcite sub formă de gheme , între care se formează punți de sulf . La regenerarea cauciucului , această structură este distrusă , se dezagregă , dar cu acest prilej au loc și procese de depolimerizare .

Un criteriu pentru evaluarea gradului de depolimerizare este conținutul de componente solubili în cloroform , admițând că unele porțiuni ale vulcanizatului sunt atât de puternic depolimerizate încât devin solubile în cloroform .

In procesul de regenerare intervin mai mulți factori dintre care cei mai importanți sunt :

- Energia termică
- Natura elastomerului vulcanizat
- Agenții de gonflare (plastifianți , solvenți)
- Agenții de regenerare

V.2.1. Influența temperaturii și a oxigenului

Ruperea macromoleculor gigantice ale cauciucului vulcanizat se realizează printr-un aport de energie termică . Sub acțiunea energiei termice , se produc radicali activi care în prezența oxigenului trec în hidroperoxizi activi ai catenei și apoi se scindează , având ca efect devulcanizarea . Temperatura la care are loc regenerarea optimă este superioară temperaturii de vulcanizare , dar inferioară temperaturii la care are loc distrucția termică propriu-zisă . În general , temperaturile folosite în funcție de natura cauciucului ce intră în compoziția vulcanizatului , sunt cuprinse între 170 – 220 C [96] .

V.2.2. Influența naturii elastomerului vulcanizat

Procesul de regenerare decurge diferit în cazul deșeurilor pe bază de cauciuc natural și sintetic. Cauciucul natural se plastifică în procesul de regenerare proporțional cu timpul, în timp ce cauciucul sintetic, după o plastifiere limitată, suferă o întărire progresivă la temperatură, folosite în mod obișnuit pentru distrugerea componentei textile.

În acest caz, concomitent cu reacția de distrucție macromoleculară are loc și o reacție de restructurare a radicalilor liberi formați, care devine predominantă pe măsura ridicării temperaturii și a trecerii timpului de regenerare. Din acest motiv, în cazul deșeurilor pe bază de cauciuc sintetic, este foarte importantă determinarea timpului de regenerare. O importanță majoră în procesul de regenerare o are și conținutul deșeurilor în ingrediente.

S-a constatat că vulcanizatele șarjate cu procent mare de negru de fum se regenerează mai greu, vulcanizatele cu conținut avansat de plastifianți se regenerează mai ușor, conținutul mai ridicat în sulf liber (aprox. 0,5%) inhibă oxidarea vulcanizatelor negonflate și o activează în cazul vulcanizatelor gonflate, iar existența antioxidanților împiedică procesul de oxidare al catenelor, reducând viteza de depolimerizare [25,68].

V.2.3. Influența agenților de gonflare

Pentru obținerea unui cauciuc regenerat de bună calitate, materialul este supus gonflării în prezența plastifianților și a peptizanților.

Elastomerul vulcanizat are o structură chimică complicată, sub forma unei rețele spațiale. Pentru a facilita distrugerea acestei structuri, în procesul de regenerare se folosesc agenți de gonflare, care au proprietatea de a exercita o presiune din interior, astfel agenții de regenerare pot pătrunde mai ușor în interiorul rețelei, exercitându-și acțiunea lor de rupere a legăturilor spațiale, acțiune favorizată de prezența oxigenului.

Gonflarea cauciucului cu agenți de gonflare este însoțită de creșterea lui în volum, iar raportul între volumul final și inițial, poartă denumirea de coeficient de creștere. Temperatura și timpul de gonflare au o importanță deosebită; viteza de pătrundere a agentului de gonflare se mărește o dată cu ridicarea temperaturii și cu mărirea timpului de gonflare [96,97].

Materialele auxiliare pentru regenerare, care favorizează depolimerizarea termică și mecanică sunt plastifianții. Depolimerizarea este mai profundă în prezența plastifianților și atacă mai adânc structura cauciucului. Un plastifiant utilizat frecvent la regenerarea cauciucului este produsul RENACIT (disulfura de dixilen), acesta permițând micșorarea duratei și

temperaturii de regenerare . De menționat însă că produsele care conțin RENACIT nu trebuie utilizate în articolele care vin direct în contact cu pielea , deoarece este un produs iritant .

V.2.4. Influența agenților de regenerare

Agenții de regenerare sunt substanțe care au proprietatea de a accelera distrucția cauciucului vulcanizat , activitatea lor fiind dependentă de compoziția chimică .

Adăugați în proporții mici aceștia scurtează timpul de regenerare și conduc la devulcanizate cu bune caracteristici fizico-mecanice .

Agenții de regenerare sunt indispensabili la devulcanizarea cauciucurilor sintetice unde se dozează în proporție mai mare decât în cazul deșeurilor pe bază de cauciuc natural .

V.2.5. Importanța regenerării cauciucului

Deșeurile din cauciuc sunt constituite în marea lor majoritate din cauciucuri sintetice , care la rândul lor au la bază resurse naturale neregenerabile (țitei) . Folosirea regeneratului oferă economii importante , deoarece acesta mărește resursele de cauciuc , în sensul unei substituiri al acestuia . Un regenerat de bună calitate nu dă numai posibilitatea reducerii cantității de cauciuc din amestec , ci este uneori un înlocuitor echivalent al acestuia , permițând confecționarea unor articole din cauciuc exclusiv din regenerat .

Paralel cu o economie de cauciuc , regeneratul oferă posibilitatea economisirii altor ingrediente prețioși , organici și minerali ai amestecurilor de cauciuc (prezentați în cap. șarje) , prezenți în regenerat .

Rezultă deci că utilizat pe o scară mare , regeneratul reprezintă factorul cel mai mare de economisire a cauciucului și ai ingredientilor , precum și o importantă sursă suplimentară de materii prime pentru extinderea producției de diverse articole de cauciuc, în special articole tehnice , sanitare și de uz casnic .

V.3. Regenerarea cauciucului in județul Gorj

Singura instalație de regenerare a cauciucului din țară se află în cadrul SC ARTEGO SA Tg-Jiu , societate care desfășoară activitatea de producere și comercializare a articolelor tehnice din cauciuc și cauciuc regenerat , destinate echipării autovehiculelor , transformatoarelor electrice , instalațiilor hidraulice , utilajelor miniere și de excavații , industriei constructoare de mașini .

Cauciucul regenerat se utilizează la obținerea amestecurilor de cauciuc specifice unei game largi de produse din cauciuc (benzi de transport , furtunuri , ebonite , diferite articole presate) , la fabricarea adezivilor , etc .

Societatea utilizează anvelope și camere de aer uzate , ca și covoare de cauciuc uzate – acestea fiind prelucrate în cadrul Secției Cauciuc Regenerat . De asemenea regenerează propriile deșeuri de cauciuc rezultate din secțiile de producție , în special din fazele de finisare ale articolelor tehnice . Este demn de menționat faptul că în procesul de fabricare a articolelor tehnice din cauciuc , cauciucul regenerat se utilizează într-un procent de aprox. 30 % .

Conform datelor furnizate de operator , cantitățile de deșeuri de cauciuc procesate în ultimii patru ani (2004 – 2007) sunt prezentate în tabelul V1 :

Tabel nr. V1- cantitățile de deșeuri de cauciuc procesate în perioada 2004 – 2007

Nr.crt.	Luna	Cantitatea (tone)			
		2004	2005	2006	2007
1	ianuarie	280,1	325,2	350,3	480
2	februarie	270,3	352,3	355	492,5
3	martie	295,8	335,5	368,5	508,7
4	aprilie	292,5	359,9	385,9	545,9
5	mai	300,2	350,1	399,2	528,3
6	iunie	289,4	355,2	471,7	519,8
7	iulie	310,7	360,6	469,5	537,2
8	august	290,8	360,7	490,5	512,6
9	septembrie	285,6	370,2	482,1	560,1
10	octombrie	290,2	385	421,9	549,3
11	noiembrie	277,9	389,3	418,3	550,2
12	decembrie	216,5	344	401	517,4

TOTAL		3400	4278	4628	5532
--------------	--	-------------	-------------	-------------	-------------

Deșeurile tehnologice din cauciuc nereutilizabile sunt preluate periodic la 7 sau 14 zile, din locul de depozitare temporară și după cântărire sunt transportate la depozitul de deșeurii nepericuloase (propriu) din zona Preajba. Mijloacele de transport sunt prevăzute cu sisteme de asigurare împotriva pierderilor (prelate, remorci perfect închise la partea inferioară).

Începând cu anul 2006, SC ARTEGO SA valorifică aproape în totalitate deșeurile de cauciuc cu pânză sau cablu metalic, gradul de recuperare al deșeurilor de cauciuc generate fiind de aprox. 95%. Datorită acestui fapt cantitatea de deșeurii nerecuperabile depozitate în depozitul Preajba s-a redus foarte mult.

V.3.1. Depozitul de deșeurii Preajba

Depozitul de deșeurii, înființat în anul 1983, este amplasat în partea de est a platformei ARTEGO la cca. 2 km de sediul societății. În jurul depozitului sunt terenuri agricole și pășune.

Conform Directivei de depozitare a deșeurilor transpusă prin HG 349/2005, Anexa 5, depozitul de deșeurii industriale nepericuloase, aparținând S.C. ARTEGO S.A. se va conforma prevederilor hotărârii până la 16.07.2009 (Tab. 5.4.) și „va continua să funcționeze până la epuizarea capacității proiectate” (Art. 26 al. 2). Depozitul ocupă o suprafață de 1.007 ha și are o capacitate proiectată de stocare de 15 000 t.

Pentru interceptarea apelor pluviale ce cad pe digurile depozitului și pe suprafețele de teren adiacente amplasamentului (din amonte, unde cota terenului este mai mare decât cea a depozitului), depozitul are executat un șanț de gardă perimetral. Colectarea apelor pluviale se realizează în șanțul de gardă și în gropile pregătite pentru depozitare.

Datorită pantei terenului, apa din precipitații nu se scurge și bălțește pe aproximativ 50 % din suprafața depozitului. Este necesară schimbarea pantei terenului astfel încât apa să se poată scurge în șanțul de gardă și de aici să poată fi direcționată în canalul colector (din fața depozitului), canal care se varsă în râul Jiu.

Depozitarea deșeurilor se realizează în gropi săpate în terenul din amplasamentul depozitului. Adâncimea gropii care se umple în prezent cu deșeurii este de aproximativ 3m.

După umplerea gropii până la nivelul solului, aceasta se acoperă cu un strat de pământ, după ce s-a săpat o altă groapă în incinta depozitului. Depozitul de deșeurii este încercuit cu gard, astfel încât să nu se poată sustrage deșeurile pentru alte activități, pentru aruncarea ilegală

a altor tipuri de deșuri , sau înlăturarea oricărui risc de incendiu , care ar putea conduce la episoade de poluare . Din 1993 și până în anul 2005 când a fost pusă la punct tehnologia de recuperare a cauciucului , în depozit au fost depuse și cantități însemnate de deșuri industriale care pot afecta calitatea apei pluviale ce stagnează în depozit.

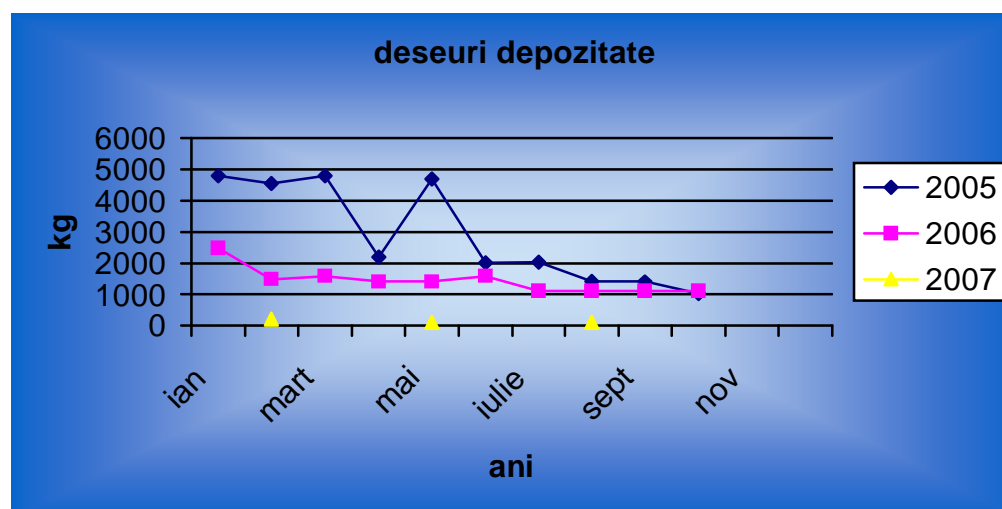
În incinta depozitului s-au creat filtre naturale de protecție împotriva vântuirii , prin plantarea a trei rânduri de salcâmi. Permanent se verifică starea drumului de acces și starea imprejurii, cu scopul de a reduce riscul de incendiu.

Cantitățile de deșuri de cauciuc nerecuperabile eliminate la depozitul Preajba, conform centralizatoarelor de evidenta a acestor deșuri pentru perioada 2005 –2007 , sunt următoarele :

Tabel nr. V 2 – deșuri de cauciuc depozitate în perioada 2005 - 2007

Nr.crt	Luna	Cantitatea (kg)		
		2005	2006	2007
1	ianuarie	4800	2500	-
2	februarie	4550	1500	200
3	martie	4800	1600	-
4	aprilie	2200	1400	100
5	mai	4700	1400	-
6	iunie	2030	1600	-
7	iulie	2050	1100	-
8	august	1430	1100	100
9	septembrie	1410	1100	-
10	octombrie	1020	1100	-
11	noiembrie	-	-	-
12	decembrie	-	-	-
TOTAL		28 990	14 400	400

Fig. nr. V3 - deșeuri de cauciuc eliminate în perioada 2005 - 2007



Se observă scăderea continuă a cantității de deșeuri depozitate în depozitul Preajba.

În anii trecuți, depozitul era utilizat în principal pentru stocarea temporară a anvelopelor uzate folosite ulterior ca materie primă în instalația de regenerare a cauciucului. Din datele furnizate de operator rezultă că în cursul anului 1990, datorită unui incendiu apărut în depozit au ars integral deșeurile aflate pe stoc constând în principal în anvelope uzate cu cord metalic, ca și deșeurile nereutilizabile, cu toate eforturile incendiul neputând fi stins decât după nouă luni, cantitatea estimată la momentul respectiv fiind de aproximativ 18 tone cauciuc.

Cunoscând factorii de emisie pentru principalii poluanți care rezultă din arderea necontrolată a cauciucului, se poate afirma că în urma acestui incendiu devastator au fost eliminate în atmosferă:

Particule metalice - 2,520 kg ;

Hidrocarburi aromatice policiclice (HAP) – 45,720 kg ;

Compuși organici volatili (COV) - 1749,24 kg .

Fig. V4 Incendiu la un depozit de anvelope uzate



V.3.1.1. Evaluarea nivelului de poluare la depozitul de deșeuri

Pentru a se stabili nivelul de poluare al solului și apelor subterane din zona depozitului , au fost efectuate investigații pentru cele două componente de mediu : sol și apă (freatică și pluvială) .

V.3.1.1.1.Componenta de mediu sol

Investigațiile realizate pentru componenta de mediu sol în incinta depozitului de deșeuri , au urmărit evaluarea nivelului de poluare din zona de amplasament a obiectivului analizat.

Învelișul de sol caracteristic arealului studiat face parte din clasa argiluvisoluri –tip brun argiloiluvial.

Materialul parental este alcătuit din loessuri, depozite loessoide, calcare, marne, argile, marne argiloase, în general bogate în componente bazice, dar și în carbonați ; apa freatică în zonă se găsește la adâncime mică .

Probele de sol recoltate din incinta depozitului sunt influențate antropic, ceea ce face ca aceste soluri să intre în clasa solurilor neevoluate –tip protosol antropic.

Potențialele surse de poluare ale solului sunt constituite de infiltrațiile sau exfiltrațiile ce au loc în depozitul de deșeuri ca urmare a precipitațiilor.

Pentru evaluarea gradului de poluare a solului, ca urmare a activității desfășurate la depozitul de deșeuri din cauciuc, s-au recoltat 4 probe de sol din incintă, pe două nivele de adâncime (0-10 cm, 30 – 40 cm) și o probă de sol martor pe două nivele de adâncime (0-10 cm, 30 – 40 cm), dintr-o zonă învecinată, neafectată de activitatea obiectivului analizat.

Tabelul V3 - Date privind identificarea probelor de sol

Nr crt	Simbol proba	Adancime	Amplasare
1	NE 1/1	0-10 cm	pe latura de Nord Est a depozitului
	NE 1/2	30 -40 cm	
2	NV 2/1	0-10 cm	pe latura de Nord Vest a depozitului
	NV 2/2	30 -40 cm	
3	SV 3/1	0-10 cm	pe latura de Sud Vest a depozitului
	SV 3/2	30 -40 cm	
4	SE 4/1	0-10 cm	pe latura de Sud Est a depozitului
	SE 4/2	30 -40 cm	
5	M 1/1	0-10 cm	teren din vecinatatea depozitului la 200 metri de depozit pe latura nordică a depozitului.
	M 1/2	30 -40 cm	

Analiza probelor de sol prelevate a evidențiat caracteristicile morfologice prezentate în tabelul nr. V4 :

Tabelul nr. V4 – caracteristici morfologice ale solului

Nr crt	Simbol proba	Structura	Textura	Observații
1	NE 1/1	Astructurat	lutoargiloasă	Rădacini ierboase fine rarere
	NE 1/2	Astructurat		
2	NV 2/1	Astructurat	lutoargiloasă	Rădacini ierboase fine rarere
	NV 2/2	Astructurat		
3	SV 3/1	Grăunțoasă	lutoargiloasă	Rădacini ierboase fine rarere
	SV 3/2	Prismatică		
4	SE 4/1	Astructurat	argiloasă	Rădacini ierboase fine

	SE 4/2	Astructurat		rarere
5	M 1/1	Grăunțoasă	lutoargiloasă	Rădacini ierboase fine rarere
	M 1/2	Grăunțoasă		

Pentru probele de sol prelevate au fost realizate următoarele încercări: pH, umiditate, zinc, fier.

Metodele de analiză utilizate la determinarea acestor indicatori sunt prezentate în tabelul nr. V5 :

Tabelul nr. V5 – metode de analiză sol

Indicator	Metoda de analiză
pH	SR ISO 10523-97
Umiditate	SR ISO 11465-98
Zinc	SR ISO 11047-1999
Fier	SR ISO 13315-96

Rezultatele analizelor fizico-chimice pentru probele de sol prelevate din zona de amplasament a obiectivului analizat sunt prezentate în tabelul nr. V6 :

Tabelul nr. V6 - rezultatele analizelor fizico-chimice

Probe	pH	Umiditate %	Zn mg/kg s.u	Fe %
S1 (0-10 cm)	5.85	3.31	70.64	1.91
S1(30-40 cm)	4.93	3.39	92.16	2.02
S2 (0-10 cm)	5.38	5.12	94.71	1.64
S2(30-40 cm)	5.09	4.25	46.38	0.78
S3 (0-10 cm)	5.77	3	220.12	1.64
S3(30-40 cm)	5.12	2.72	78.9	1.34
S4 (0-10 cm)	5.56	10.48	54.25	2.02
S4(30-40 cm)	5.89	9.81	79.65	1.86
M (0-10 cm)	5.17	3.75	92.06	1.61
M(30-40 cm)	5.05	3.06	45.83	1.57

V.3.1.1.1.1. Criterii de evaluare

Interpretarea rezultatelor s-a efectuat în conformitate cu Ordinul MAPPM nr. 756/1997 – Reglementări privind evaluarea poluării mediului, care definește:

Prag de alertă (PA) – concentrații de poluanți în aer, apă, sol sau în emisii/ evacuări, care au rolul de a avertiza autoritățile competente asupra unui impact potențial asupra mediului și care determină declanșarea unei monitorizări suplimentare și/sau reducerea concentrației de poluanți din emisii/evacuări

Prag de intervenție (PI) – concentrații de poluanți în aer, apă, sol sau în emisii/ evacuări, la care autoritățile competente vor dispune executarea studiilor de evaluare a riscului și reducerea concentrației de poluanți din emisii/evacuări.

Ordinul nr.756/97 al MAPPM definește valorile de referință pentru urmele de elemente chimice din sol pe cele trei categorii ale nivelelor de concentrații și anume:

- valoarea normală
- prag de alertă
- prag de intervenție

Valorile normate conform Ordinului MAPPM 756/97 pentru cele trei nivele de evaluare, pentru solurile cu folosință sensibilă , sunt prezentate în tabelul nr. V7

Tabelul nr. V 7 –valorile normate pentru soluri cu folosință sensibilă

Indicator	Valoarea normală mg/kg s.u	Prag de alertă mg/kg s.u	Prag de intervenție mg/kg s.u
Zinc	100	300	600

Valorile normate conform Ordinului MAPPM 756/97 pentru cele trei nivele de evaluare, pentru solurile cu folosință mai puțin sensibilă (folosință industrială), sunt prezentate în tabelul nr. V8

Tabelul nr. V 8 - valorile normate pentru soluri cu folosință mai puțin sensibilă

Indicator	Valoarea normală mg/kg s.u	Prag de alertă mg/kg s.u	Prag de intervenție mg/kg s.u
Zinc	100	700	1500

Poluare potențial semnificativă (PPS) – concentrații de poluanți în mediu, ce depășesc **pragurile de alertă** prevăzute în reglementările privind evaluarea poluării mediului.

Poluare semnificativă (PS) – concentrații de poluanți în mediu ce depășesc **pragurile de intervenție** prevăzute în reglementările privind evaluarea poluării mediului.

Evaluarea gradului de poluare a solului conform Ordinului nr. 756/1997 al MAPPM a condus la definirea indicelui de conformare (I_C) astfel:

$$I_C = C_{\text{noxă măsurată}} / C_{\text{noxă admisă}} \text{ (PI)}$$

Se propune următoarea interpretare a valorilor I_C .

$I_C < 0.7$ – concentrația poluantului analizat se situează sub pragul de alertă ceea ce indică o poluare nesemnificativă , PN .

$0.7 < I_C < 1$ - concentrația poluantului analizat depășește pragul de alertă, dar se situează sub pragul de intervenție, ceea ce indică o poluare potențial semnificativă , PPS.

$1 < I_C$ concentrația poluantului analizat depășește pragul de intervenție, ceea ce indică o poluare semnificativă , PS.

Deoarece indicatorii pH, umiditate și Fe nu sunt normați, analiza valorilor obținute se va face prin compararea cu valorile corespunzătoare determinate pentru probele martor.

Interpretarea rezultatelor

Analiza comparativă a valorilor indicatorilor analizați cu valorile corespunzătoare normate conform Ord. MAPPM nr. 756/1997 pentru solurile cu folosință mai puțin sensibilă și a valorilor indicatorilor nenormați cu valorile corespunzătoare probelor martor, conduce la următoarele concluzii:

- valorile indicatorului **pH** pentru probele prelevate sunt apropiate de valorile corespunzătoare probelor martor.
- valorile **umidității** pentru probele S1 , S3 , sunt apropiate de valorile corespunzătoare probelor martor ; pentru probele S2 , S4 , valorile sunt mai mari decât valorile corespunzătoare probelor martor datorită faptului că în zonele din care au fost recoltate probele , apa băltea;
- valorile indicatorului **Fe** pentru probele prelevate din incinta depozitului S1 , S2 , S3 , S4 , sunt apropiate de valorile corespunzătoare probelor martor;
- comparând valorile indicatorului de calitate **Zn** determinate în probele recoltate din incinta depozitului cu valorile specifice martorului , se observă:

- pe nivelul I de adâncime proba S3 din incintă prezintă o valoare de aproximativ 2,5 ori mai mare.
- pe nivelul II de probare s-au înregistrat valori mai mari în incintă (S1, S3 , S4) decât în martor.
 - comparativ cu valoarea Ordinului MAPPM nr. 756/1997 , valorile indicatorului **Zn** se situează sub valorile pragului de alertă pentru toate probele analizate.

Analiza rezultatelor determinărilor efectuate pe probele de sol prelevate din incinta Depozitului de deseuri Preajba și compararea acestora cu limitele impuse conform Ordinului MAPPM nr. 756/1997 și valorile probelor martor , **s-a evidențiat o poluare ne semnificativă.**

V.3.1.1.2. Componenta de mediu apă (apa freatică)

Având în vedere faptul că în zona de amplasament a Depozitului Preajba nu există nici un foraj de control al calitatii acviferului , au fost recoltate probe din fântânile localnicilor amplasate amonte și aval de depozitul de deșeuri , pe direcția de curgere a apei freactice.

In tabelul nr. 1 sunt prezentate valorile principalilor indicatori de calitate analizați, precum și valorile admise de Legea 458/2002 modificată cu Legea 311/2004 privind calitatea apei potabile.

Tabel nr. V 9- Caracteristicile fizico –chimice ale apei prelevate din fântânile amplasate amonte și aval de depozitul de deșeuri :

Nr.crt	Indicatori	UM	Simbol probă		Legea 311/2004
			A1 Amonte	A2 Aval	
1	pH	-	6.7	6.52	6.5 -9.5
2	duritate	⁰ d	7.18	5.17	minim 5
3	Cloruri	mg/l	12.18	8.7	250
4	reziduu filtrabil	mg/l	320	206	-
5	Ca	mg/l	37	22.61	-

6	Sulfați	mg/l	84.76	80.24	250
7	Zn	mg/l	< 0.001	< 0.001	5000
8	Cr total	mg/l	< 0.005	< 0.005	50
9	CCOCr	mg O ₂ /l	14.26	11.25	5

Tabel nr. V 10 - Metodele de analiză utilizate pentru determinarea principalilor indicatori de calitate pentru apa potabilă

Nr.crt.	Indicatori	Metoda de analiza
1	pH	SRISO 10523/97
2	duritate	STAS 3026 -76
3	cloruri	SRISO9297/01
4	reziduu filtrabil	STAS 9187-84
5	Ca	SRISO7980/97
6	Sulfați	STAS 8601-70
7	Zn	SRISO 8228/01
8	Cr total	SRISO 9174/98
9	CCO-Cr	SR ISO 6060/96

Analiza calității probelor A1(Amonte) , A2 (Aval) și compararea lor cu valorile prevăzute în Legea 311/2004 privind calitatea apei potabile , a scos în evidență următoarele:

- indicatorul de calitate oxidabilitate exprimat prin CCO Cr prezintă depășiri ale valorii limită admise , atât în amonte cât și în aval ; valoarea înregistrată în aval , comparativ cu cea din amonte , relevă faptul că **în zona depozitului nu există un aport de poluare.**

V.3.1.1.3. Caracterizarea apei stagnante în zona depozitului de deșuri

Deșeurile depuse în depozit sunt reprezentate din resturi de cauciuc care nu mai pot fi măcinate și reintroduse în procesul tehnologic. Din 1993 și până în anul 2005 când a fost pusă la punct tehnologia de recuperare a cauciucului, în depozitul de deșuri Preajba au fost depuse și cantități însemnate de deșuri industriale.

Așa cum s-a menționat anterior , deșeurile sunt introduse în gropi săpate în terenul depozitului, fără a se depăși nivelul solului . În aceste gropi se colectează apa de precipitații care își poate schimba caracterul în contact cu deșeurile depozitate.

Nivelul apei este dependent de cantitatea de precipitații, de cantitățile de deșuri care sunt depuse în gropi , precum și de timpul de contact cu deșeurile.

Pentru a se constata calitatea apei ce stagnează în depozit , s-a recoltat o probă din apa existentă în groapă.

L – proba momentană recoltată din groapa de depozitare a deșeurilor.

Rezultatele efectuate sunt redată în tabelul nr. V11 :

Tabelul nr. V 11 - analize fizico-chimice pentru apa stagnată în depozit

Nr. crt.	Indicator	UM	L
1	pH	-	9.96
2	reziduu filtrabil	mg/l	498
3	Cr total	mg/l	< 0.001*
4	Zn	mg/l	< 0.005*
5	DOC	mgO ₂ /l	36.5
6	sulfați	mg/l	67.48

*valoarea limită a metodei de analiză

Criterii de evaluare

Interpretarea rezultatelor obținute în urma analizelor s-a realizat în conformitate cu Ordinul MAPM 1146/2002 pentru aprobarea Normativului privind obiectivele de referință pentru clasificarea apelor de suprafață considerând apa stagnantă ca apă de suprafață.

Valorile limită admisibile pe clase de calitate conform Normativului 1146/2002 pentru apa de suprafață sunt prezentate în tabelul nr. V12 :

Tabelul nr. V12 - Valorile limită admisibile pentru apa de suprafață

Indicatori de calitate	UM	Valori limită pe clasele de calitate				
		I	II	III	IV	V
pH	unit pH	6.5-8.5				
reziduu	mg/l	fond	500	1000	1300	> 1300

filtrabil						
Cr total	µg/l	fond	2	4	10	> 10
Zn	µg/l	fond	100	200	500	>500
sulfati	mg/l	80	150	250	300	> 300

Interpretarea rezultatelor

Interpretarea valorilor indicatorilor analizați în raport cu valorile limită admisibile pe clasele de calitate pentru apa de suprafață, conduce la concluzia că această apă prezintă un pH alcalin depășind valoarea admisă , iar pentru indicatorii de calitate zinc, crom total, sulfati , reziduu filtrabil nu este depășită clasa a-II-a de calitate.

În timpul stagnerii apei provenite din precipitații în groapa cu deșeurii este posibil să se producă un fenomen de levigare a materialelor depozitate.

Acesta a fost motivul pentru care printre indicatorii de calitate determinați pentru proba prelevată s-a determinat DOC – indicator de calitate specific testelor de levigare (conform Ordinului 95/2005 privind stabilirea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeurii acceptate în fiecare clasă de deșeurii.)

Valoarea determinărilor pentru acest indicator (36.5 mgO₂/l) nu poate fi comparată cu valorile limită impuse prin Ordinul 95/2005 întrucât nu s-a realizat un test de levigare în conformitate cu Ordinul 95/2005 și Standardul SR EN 12457 -2 Caracterizarea deșeurilor – Levigare – Testul de verificare a conformității pentru levigarea deșeurilor granulare și a nămolurilor ; test cu o etapă pe șarjă la raportul lichid –solid de 10 l/kg pentru materiale cu dimensiunea particulei sub 4 mm (fără sau cu reducerea dimensiunii)”, dar relevă faptul că apa stagnată se încarcă organic prin contact cu materialul depozitat și solul depozitului .

V.4. Obținerea cauciucului regenerat

Procesul tehnologic constă în prelucrarea mecanică și filtrarea materialului devulcanizat pe linia cu rafinare și omogenizare cauciuc regenerat.

Operațiile pentru obținerea cauciucului regenerat sunt:

- sortarea deșeurilor de cauciuc, detalonarea anvelopelor uzate

- mărunțirea anvelopelor uzate ; măcinarea și obținerea pudreței din deșeurile de cauciuc
- dozarea materiilor prime
- devulcanizarea termică în autoclava sferică rotativă
- devulcanizarea mecanică ; rafinarea și filtrarea
- confecționarea de baloturi cu cauciuc regenerat

V.4.1. Sortarea și detalonarea anvelopelor uzate

În principiu , orice cauciuc vulcanizat moale poate fi prelucrat în autoclava de regenerare ; deșeurile de ebonită nu se regenerează ci se macină și se adugă ca ingredient prețios în amestecurile noi de ebonită .

Cu cât conținutul de cauciuc în deșeuri este mai mare , cu atât regeneratul obținut din aceste deșeuri este mai valoros . Deșeurile de anvelope de cauciuc cu inserție metalică sau textilă se sortează manual pe platforma de depozitare în funcție de dimensiuni și conținut în cauciuc, îndepărtându-se bucățile devenite dure și fragile prin îmbătrânire . Părțile metalice , de exemplu taloanele de la anvelope se taie și se îndepărtează cu ajutorul unor mașini de detalonare.

Deșeurile provenite din placă , cordoanele de benzi și deșeurile din benzile care nu se mai pot recondiționa , ca și bavurile și rebaturile de garnituri sunt aduse din secții , depozitate în spații special amenajate , în vecinătatea utilajelor de fabricare a pudreței .

V.4.2. Mărunțirea , măcinarea și obținerea pudreței din deșeurile de cauciuc

V.4.2.1. Obținerea pudreței din deșeurile de cauciuc cu inserție textilă

Melcii , anvelopele cu inserție textilă și deșeurile mari , se taie în fașii de 450 – 500 mm la mașina de tăiat simplu , după care sunt duse la mașina de tăiat multiplu (moara CAH) , apoi la marunțitoarele cu valțuri , unde are loc un proces de marunțire a materialului cu posibilitatea recirculării , până la atingerea fineții de măcinare necesare (40 – 50 mm) . Pudreța rezultată este preluată de o bandă transportoare și introdusă în morile grosiere , dirijată pneumatic spre sitele Allgaier , obținându-se pudreța folosită în procesul de devulcanizare . Pudreța cu

dimensiuni sub 1 mm se depozitează separat în saci și se folosește la obținerea amestecurilor de cauciuc . Pudreta cu dimensiuni între 1 – 10 mm se dirijează pneumatic în buncărele de depozitare aflate în turn , sau se depozitează în saci și se folosește la obținerea cauciucului regenerat .

V.4.2.2. Obținerea pudreței din deșeurile de cauciuc cu inserție metalică

După detalonarea părții metalice interioare a anvelopelor , acestea se stivuiesc lângă mașina de tăiat simplu , unde se taie fâșii ca și la pct. I.4.2.1. Fâșiile rezultate sunt duse la mașina de tăiat multiplu (moara CAH) unde are loc premărunțirea lor , după care sunt preluate de un transportor cu bandă , către marunțitorul cu valțuri (kreker) .

Dupa mărunțire , un ansamblu de trei benzi le dirijeaza spre un separator magnetic , care separă bucățile de sarmă de cele de cauciuc . Bucățile de sarmă ajung prin intermediul unei cuve pe transportorul cu bandă , de unde vor fi colectate .

Cauciucul cu resturile de sârma care nu au fost atrase de separatorul magnetic , sunt cernute printr-o sită vibratoare de unde cele cu granulație mică ajung pe un transportor cu bandă , la un alt separator magnetic . Metalul reținut este dirijat printr-un jgheab pe transportorul de colectare . Cauciucul cu eventualele resturi de sarmă ajung prin intermediul unei cuve vibratoare , pe un alt transportor cu bandă . Procesul recirculării are loc până la atingerea fineții de măcinare(40 – 50 mm) .

Este important să se obțină o pudră de cauciuc cât mai fină . La măcinare se dezvoltă caldura care trebuie îndepărtată prin răcire . Pudreta de cauciuc obținută nu trebuie depozitată în straturi groase , deoarece pot interveni autoaprinderi .

V.4.3. Dozarea materiilor prime

Materiile prime utilizate în procesul tehnologic sunt:

- deșeu de cauciuc
- agent de gonflare - Renacit
- agent de regenerare – ulei mediu aromatic (tip Teleajen)

Pudreta încărcată în saci se cântărește la cântarul de 1000 kg și se depozitează pe paleți sau este dozată din buncărele aflate în turnul de dozaj , cu ajutorul căruciorului de cântărire .

Uleiul sau păcura se dozează din rezervoarele din turnul de dozaj ; se deschide ventilul pâna când în pâlnia de ulei situată deasupra unui cântar de 200 kg se scurge cantitatea aproximativă din rețetă . Din pâlnie se golește uleiul în buzunarul căruciorului în care se află pudreta dozată în cantitatea stabilită în rețetă , după care se închide ventilul.

Agentul de regenerare se cântărește pe o balanță de 10 kg , în vase potrivite , conform rețetei .

V.4.4. Devulcanizarea termică în autoclava sferică rotativă

Molecula de cauciuc poate fi asemănată cu un lanț care în repaus are poziția unui ghem. Dacă vulcanizarea este procesul chimic care transformă cauciucul dintr-un material plastic într-un material elastic , atunci devulcanizarea se poate considera procesul în care cauciucul trece din stare elastică în stare plastică , în urma procesului de regenerare .

Prin devulcanizare se obține un polimer ramificat cu lanțuri relativ scurte în care se pastrează legături fizice și chimice cu elementele de șarjare .

Devulcanizarea termică se realizează în autoclave sferice la o temperatură de 220 – 230 C° , o presiune de max. 40 atm. și un timp de lucru de max. 115 min ; materiile prime : pudreta , agentul de regenerare , agentul de gonflare , dozate în prealabil sunt introduse în autoclavă , se închide capacul și aceasta este pusă în mișcare prin pornirea motorului de acționare de la tabloul de comandă .

După terminarea ciclului de devulcanizare , pentru depresurizarea autoclavei se deschide ventilul care evacuează gazele printr-o tubulatură , spre instalația de spălare .

V.4.5. Devulcanizarea mecanică ; rafinarea și filtrarea

Prelucrarea mecanică a materialului devulcanizat constă în trecerea printre cilindrii a cinci rafinoare și un streiner , cu rolul de a realiza o omogenizare suplimentară a materialului, plastifiere , rafinare și confecția baloților . Rafinorul 1 este de omogenizare , 2 și 3 pentru rafinare primară , rafinorul 4 pentru rafinare secundară , iar 5 pentru realizare finețe și confecție .

Rafinoarele sunt montate în linie cu benzi transportoare între ele . Distanța dintre cilindri scade de la rafinorul 1 până la rafinorul 5 , astfel încât materialul în stare pulverulentă din autoclavă este legat în foi cu grosime variabilă .

Intre rafinorul 3 si 4 este montat streinerul cu rol de filtrare a materialului în vederea reținerii eventualelor materiale metalice sau lemnoase .

V.4.6. Confecționarea de baloturi din cauciuc regenerat

Materialul astfel rafinat sub formă de folii este adus pe banda transportoare la rafinorul de confecție având distanța dintre cilindri reglată la max. 0,2 mm .

Foile de cauciuc se rulează pe tamburul de confecție , foaie peste foaie , sunt pudrate cu talc pentru a nu se lipi și depozitate pe paleți .

VI. CERCETĂRI TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND EMISIILE DE POLUANȚI PROVENIȚI DIN DEVULCANIZAREA CAUCIUCULUI

VI.1. Componenta de mediu aer

VI.1.1. Emisii în atmosferă

Conform Ordinului nr.462/1993, prin emisie de poluanți se înțelege eliminarea în atmosferă a unor poluanți solizi, lichizi și gazoși din surse punctiforme sau de suprafață (surse staționare fixe sau mobile) care evacuează în atmosferă noxele rezultate din diferitele activități socio-economice.

Emisiile sunt de două feluri:

- dirijate (evacuare prin coșuri de dispersie, guri de ventilație, guri de aerisire, țevi de eșapament, etc.) ;
- difuze (evacuare necontrolabilă înregistrată la manipulări de substanțe și produse cu volatilitate diferită, încărcare - descărcare rezervoare, neetanșeiți, etc.).

De la regenerarea cauciucului (Sectia Cauciuc Regenerat) și activitățile anexe (Centrala termică) , efluenții gazoși reziduali care rezultă în urma proceselor sau diferitelor operații tehnologice pot conține poluanți ca :

- **CO, NO_x, SO₂, pulberi** însoțiti de CO₂, O₂, N₂ de la arderea combustibilului gazos la **Centrala termică**. Gazele reziduale sunt evacuate printr-un coș de dispersie cu înălțimea de la sol de 28 m și diametrul la vârf de 1,4 m.

- **SO₂, H₂S, amoniac, mercaptani , acroleina , COV** de la **Sectia cauciuc regenerat**. Emisiile sunt evacuate dirijat printr-o tubulatură care preia gazele reziduale de la scruberul instalației de spălare gaze. Tubulatura are o secțiune de 0,196 m² și o înălțime de la sol de 12 m.

Legislația care se aplică pentru aceste activități , este :

- Ordinul MAPPM nr.462/1993 limitează emisiile dirijate în atmosferă atât în cazul proceselor tehnologice cât și în cazul instalațiilor de ardere prin valorile limită de emisie ‘‘ VLE ‘‘ care depind de toxicitatea poluantului și de debitul masic orar evacuat .

- Ordinul MAPPM nr.756/1997 introduce noțiunile de Prag de Alertă - PA - care reprezintă 70% din VLE și Prag de Intervenție - PI - care este egal cu VLE din Ordinul MAPPM nr.462/1993.

Puterea termică a Centralei termice este de 34,9 MW/cazan. Deoarece Centrala funcționează cu un singur cazan (al doilea cazan este de rezervă), se poate considera că puterea termică a Centralei Termice este sub 50MW, deci nivelul emisiei se raportează la Ordinul 462/1993.

In tabelul nr.1 sunt prezentate PA și PI pentru instalațiile de ardere ce folosesc combustibil gazos și au o putere termică mai mică de 50 KW (ordinul 462/01.07.1993);

In tabelul nr. 2 sunt prezentate PA și PI pentru poluanții rezultati din procese tehnologice-regenerare cauciuc (Ordinul 462/01.07.1993);

Tabel nr. VI 1

Praguri de Alertă și Praguri de intervenție pentru Focare alimentate cu combustibil gazos pentru instalații de ardere cu putere termică < 50 MW/t .

Indicatori	U.M.	Combustibil gazos	
		PA	PI
- pulberi	mg/m ³ N	3,5	5
- oxizi de sulf (SO _x) (exprimați în SO ₂)	mg/m ³ N	24,5	35
- oxizi de azot (NO _x) (exprimați în NO ₂)	mg/m ³ N	245	350
- monoxid de carbon (CO)	mg/m ³ N	70	100
Mărime de referință: Valorile limită se raportează la un conținut de oxigen al efluenților gazoși de	%vol	3	3

Tabel nr. VI 2

Praguri de Alertă și Praguri de intervenție pentru poluanți rezultați în procese tehnologice – regenerare cauciuc (Ordin. nr.462/ 1993)

Indicatori	U.M.	PA	PI
- pulberi	mg/m ³ N	35	50
- H ₂ S	mg/m ³ N	3,5	5
- oxizi de sulf (SO _x) (exprimați în SO ₂)	mg/m ³ N	350	500
- amoniac	mg/m ³ N	21	30
- acroleină *	mg/m ³ N	14	20
- COV	mg/m ³ N	100	150

* Acroleina (aldehida acrilica sau vinilica) nu este limitată , dar există limitare pentru acidul acrilic care are VLE = 20 mg/m³N ; această valoare va fi considerată ca valoare limită pentru emisiile măsurate de acroleină .

VI.1.2. Metode de prelevare și analiză

În cadrul investigațiilor efectuate , determinarea concentrațiilor de noxe evacuate în atmosferă s-a făcut prin :

- **metode automate pentru gazele arse** folosind Analizorul TESTO 350 dotat cu senzori electrochimici de CO, O₂, NO, NO₂, SO₂ . Fiecare măsurare a durat minim 30 minute, valorile tabelate reprezentând media a 4 valori înregistrate în acest interval. Analizorul TESTO 350 este de producție germană generația 1995, fiind conceput în regim de asigurare a calității și având certificare ISO 9001/EN 29001. Analizorul asigură atât recoltări izocinetice cât și posibilitatea raportării măsurărilor de concentrație exprimate în ppm sau în mg/mc, la condiții normale de temperatură și presiune (0°C și 1013 mbari) și conținutul de oxigen de referință care are valoare proprie, funcție de tipul de combustibil (conform Ordinului 462/1993).

COV . Au fost analizați cu analizorul de COT . Analizorul operează pe baza principiului comparației . Concentrația gazului analizat este comparată cu concentrația cunoscută a gazului de calibrare . Cantitatea măsurată fizic este convertită într-un semnal electric cu ajutorul unui detector cu ionizare în flacără (FID) . Flacăra obținută prin arderea unui combustibil care nu conține hidrocarburi , este dirijată către un câmp electric . Compușii organici existenți în gazul analizat sunt descompuși prin ardere și se va produce un curent de ionizare măsurabil . Semnalul este proporțional cu numărul atomilor de carbon care sunt descompuși de flacără și care nu sunt pre-oxidați . Atomii de carbon pre-oxidați sunt numai parțial detectați . Monoxidul de carbon și bioxidul de carbon nu sunt oxidați și nu influențează măsurarea .

- **metode de laborator pentru :**

Pulberi. Aspirarea s-a făcut în condiții izocinetice, pulberile fiind captate pe filtru cu suport fixat în pâlnia Palmer. Filtrele cu suport au fost aduse în prealabil la masă constantă. Prelevarea pulberilor a durat 20 ÷ 30 minute, determinarea cantitativă fiind finalizată în laboratorul APM Gorj. Determinările cantitative de pulberi s-au făcut prin metode de laborator și anume prin metoda gravimetrică respectând prevederile SR ISO 8096-2003.

- metode spectrofotometrice pentru :

SO₂. Efluentul gazos este trecut prin soluție de iod tetracloromercuric (TCM) prin aspirarea, cu un debit de recoltare și durată de timp prestabilită, a unui volum de efluent gazos. SO₂ prezent în efluentul gazos formează cu TCM complexul disulfitoromercuric, care în prezență de aldehydă formică și pararosanilină conduce la complexul colorat în violet de acid metilsulfonic de pararosanilină. Intensitatea complexului colorat este proporțională cu concentrația de SO₂ și prezintă absorbție maximă la 548 nm.

H₂S. Efluentul gazos / aerul supus investigației este trecut prin soluție absorbantă - soluție apoasă alcalină de acetat prin aspirarea unui volum măsurat de efluent gazos. H₂S și ionii S²⁻ reținuți de soluția absorbantă reacționează cu paradimetilfenilendiamina, în mediu acid și în prezența ionilor de Fe³⁺ formând clorura de tetrametil - diaminodifeniltiazoniu a cărei intensitate de culoare este proporțională cu concentrația de H₂S și se determină spectrofotometric la 670 nm.

Amoniac . Amoniul formează cu reactivul Nessler un complex galben brun fotometrabil la 440 nm .

Acroleina . Acroleina formează cu benzidina un complex galben fotometrabil la 400 – 450 nm .

Condițiile corespunzătoare pentru efectuarea măsurărilor au constat în efectuarea de orificii cu diametrul de minim 10 mm într-o zonă a coșului de dispersie în care s-a apreciat că efluentul gazos are o curgere continuă / laminară fără influențe produse de coturi, racorduri sau aerul atmosferic. Totodată în această zonă au trebuit asigurate condiții de siguranță pentru personalul care a efectuat măsurările.

Concomitent cu efectuarea prelevărilor / măsurărilor de concentrații de poluanți s-au efectuat măsurări de parametri fizici (temperatură și viteză) ai efluenților gazoși reziduali și ținând cont de dimensiunile sursei fixe, în punctul de măsurare, s-au calculat ulterior debitele masice.

VI.1.3. Rezultate

VI.1.3.1 Calcule și formule

Dat fiind că măsurătorile, în unele cazuri, se pot efectua și/sau pe traseul care conduce efluentul gazos la gura de evacuare, stabilirea unor măsuri pentru limitarea emisiilor anumitor poluanți în aer - și efectuarea calculului de dispersie implică efectuarea unei serii de calcule și transformări.

Astfel pentru măsurătorile de gaze arse (efectuate cu analizorul TESTO 350), dacă rezultatul măsurătorilor se exprimă în ppm transformarea în mg/Nmc se realizează prin înmulțirea cu factorii corespunzători raportați la condițiile normale de temperatură și presiune (0°C și 1013 mbari) ; acești factori sunt: 2,05; 2,93; 1,25 pentru NO_x, SO₂ și respectiv CO.

Datorită faptului că valorile limită de emisii (VLE) sunt raportate la un conținut de oxigen de referință de 3% (volum) pentru combustibilul gazos , rezultatele măsurătorilor trebuie raportate la acest conținut cu ajutorul formulelor:

$$[\text{Noxa}] \text{ mg/Nmc}_{\text{cu } 3\% \text{O}_2} = \{(21-3)/(21-[\text{O}_2])\} \times [\text{noxă}] \text{ mg/Nmc}$$

în care: $[\text{Noxa}] \text{ mg/Nmc}_{\text{cu } 3\% \text{O}_2}$ = concentrația de noxă exprimată conform Ordinului 462/1993 și 541/2003;

21= conținutul volumetric de oxigen în aer;

3% = conținutul volumetric de oxigen de referință pentru combustibil gazos;

$[\text{O}_2]$ = conținutul volumetric de oxigen măsurat în efluentul gazos, în %;

$[\text{noxă}] \text{ mg/Nmc}$ = concentrația de noxă exprimată în mg/Nmc.

Raportarea debitului volumetric la condițiile normale se face cu ajutorul formulei:

$$Q_v/T = Q_{v0}/T_0$$

în care: Q_v, Q_{v0} - sunt debite volumetrice corespunzătoare temperaturilor;

T, T_0 - temperaturile exprimate în grade Kelvin.

Pentru calculul erorilor, ținând cont de erorile de măsură ale Analizorului TESTO 350 și de influența pe care o are eroarea de măsură a conținutului de oxigen asupra rezultatului măsurărilor, se aplică formula:

$$\mu_{rel} = \pm \sqrt{(\mu_{rel} m)^2 + (K \mu_{rel} O_2)^2}$$

în care: - μ_{rel} - eroarea relativă a măsurării transformată (raportată) la concentrația de referință de oxigen, exprimată în %;

- μ_{relm} - eroarea relativă a rezultatului măsurării, netransformat, în %;
- μ_{relO_2} - eroarea relativă a măsurării conținutului de oxigen, în %;
- $K = O_2/(21-O_2)$ - factor de corecție depinzând de concentrația măsurată de oxigen în efluentul gazos- O_2 -.

Ținând cont de :

- $\mu_{relNO_x} = \pm 5\%$ (conform date tehnice aparat);
- $\mu_{relSO_2} = \pm 5\%$ (conform date tehnice aparat);
- $\mu_{relCO} = \pm 5\%$ (conform date tehnice aparat);
- $\mu_{relO_2} = \pm 0,2\%$ (conform date tehnice aparat);
- $\mu_{relpulberi} = \pm 10\%$ (conform Ordinului 462),

se obține:

$$\mu_{rel\text{ gaz}} = \pm \sqrt{(5)^2 + (K0,2)^2}$$

$$\mu_{rel\text{ pulberi}} = \pm \sqrt{(10)^2 + (K0,2)^2}$$

în care : semnificațiile sunt aceleași ca la formula anterioară.

Trebuie subliniat că în legislația privind emisiile în atmosferă, concentrațiile masice de poluanți aferenți gazelor de ardere sunt raportate la condiții normale (0°C și 1013 mbari), deci sunt exprimate în mg/Nmc cu conținut de oxigen de referință specific combustibilului folosit. În consecință, trebuie efectuate corecțiile de volum funcție de temperatură .

VI.1.3.2. Rezultatele analizelor proprii

VI.1.3.2.1. Analize de emisii efectuate la centrala termică

Centrala termică este echipată cu 2 cazane tip Teruzzi care produc aburul necesar Instalației de regenerare cauciuc . Puterea termică a Centralei este de 34,9 MW /cazan , fiecare cazan dispune de un arzător , combustibilul folosit fiind cel gazos . Centrala funcționează cu un

singur cazan (al doilea cazan fiind de rezervă) , evacuarea gazelor făcându-se prin două coșuri metalice , câte unul pentru fiecare cazan .

Măsurătorile de gaze arse și pulberi au fost realizate la coșul de dispersie al unui cazan Teruzzi , rezultatele fiind prezentate în tabelul următor :

Tabel nr. VI 3 – rezultatele analizelor de gaze arse și pulberi la Centrala termică

Sursa de emisie	Poluant	UM	Concentrație					VLE – Ordinul 462/93
			Det. 1	Det. 2	Det. 3	Det. 4	Media	
Coș dispersie	pulberi	mg/Nmc	0	0	0	0	0	-
		mg/Nmc cu 3 % O2	0	0	0	0	0	5
	CO	ppm	1	0	1	0	-	-
		mg/Nmc cu 3 % O2	1,58	0,00	1,52	0,00	0,77	100
	NOx	ppm	142	145	149	148	-	-
		mg/Nmc cu 3 % O2	367,71	363,73	370,99	367,51	367,48	350
	SO2	ppm	0	0	0	0	-	-
		mg/Nmc cu 3 % O2	0	0	0	0	0	35
	O2	%	6,75	6,29	6,18	6,14	6,34	-

Din rezultatele prezentate în tabel se poate observa că în efluentul gazos rezidual rezultat de la centrala termică , concentrațiile de NO₂ depășesc pragul de atenție , respectiv pragul de intervenție , ceea ce corespunde unei poluări semnificative de ordinul I. În consecință , se recomandă optimizarea procesului de ardere , prin montarea unui arzător cu NOx redus .

VI.1.3.2.2. Analize de emisii efectuate la instalația de regenerare cauciuc

După terminarea ciclului de devulcanizare și deschiderea autoclavei , gazele fierbinți sunt evacuate printr-o tubulatură în atmosferă , după trecerea prin scrubber . Rolul acestuia este de a scădea temperatura gazelor , de a scădea concentrația în emisii și de a reține particulele fine de pulberi (pudră de cauciuc) antrenate o dată cu poluanții gazoși .

Analizele efluentului gazos au fost prelevate din tubulatura de intrare a poluanților în scrubber , respectiv la ieșire , pentru a putea fi determinat randamentul instalației de spălare .

Se precizează de asemenea faptul că în general , pentru devulcanizarea cauciucului se utilizează în mod frecvent ca agent de regenerare uleiul mediu aromatic (tip Teleajen) , însă pentru scăderea costurilor de producție , au fost realizate încercări privind substituirea acestuia cu un produs mai ieftin și anume păcura , aceasta aflându-se pe stoc în cantități mari , deoarece era utilizată în anii trecuți drept combustibil în centrala termică .

În consecință , în scopul determinării nivelului emisiilor dirijate generate de sursa staționară Cauciuc Regenerat , au fost efectuate măsurători de emisii , cu diferite adaosuri în rețetă , după terminarea ciclului de devulcanizare pentru fiecare din cele patru autoclave ale instalației , rezultatele fiind prezentate în tabelele următoare :

Tabel nr. VI 4 – Emisii de poluanți utilizând ca agent de regenerare uleiul mediu aromatic (tip Teleajen)/scrubber inițial :

Sursa de Emisie	Poluant	UM	Concentrație					VLE – Ordinul 462/93
			Det.1	Det.2	Det.3	Det. 4	Media	
Coș evacuare (scrubber înainte perdea apă)	SO2	mg/Nmc	493,20	510,02	515,50	543,76	515,62	500
	H2S	mg/Nmc	5,98	6,23	7,30	8,33	6,96	5
	NH3	mg/Nmc	29,86	30,23	32,25	40,66	33,25	30
	acroleina	mg/Nmc	19,70	18,89	22,98	24,83	21,60	20
	COV	mg/Nmc	6500	6580	6920	6670	6667,5	150
Coș evacuare (scrubber după perdea apă)	SO2	mg/Nmc	411,20	420,80	421,06	431,98	421,26	500
	H2S	mg/Nmc	4,80	4,96	4,24	5,92	5,23	5
	NH3	mg/Nmc	19,80	20,25	20,67	22,56	20,82	30
	acroleina	mg/Nmc	16,90	17,25	17,05	17,68	17,22	20
	COV	mg/Nmc	5820	5850	6030	5910	5902,5	150

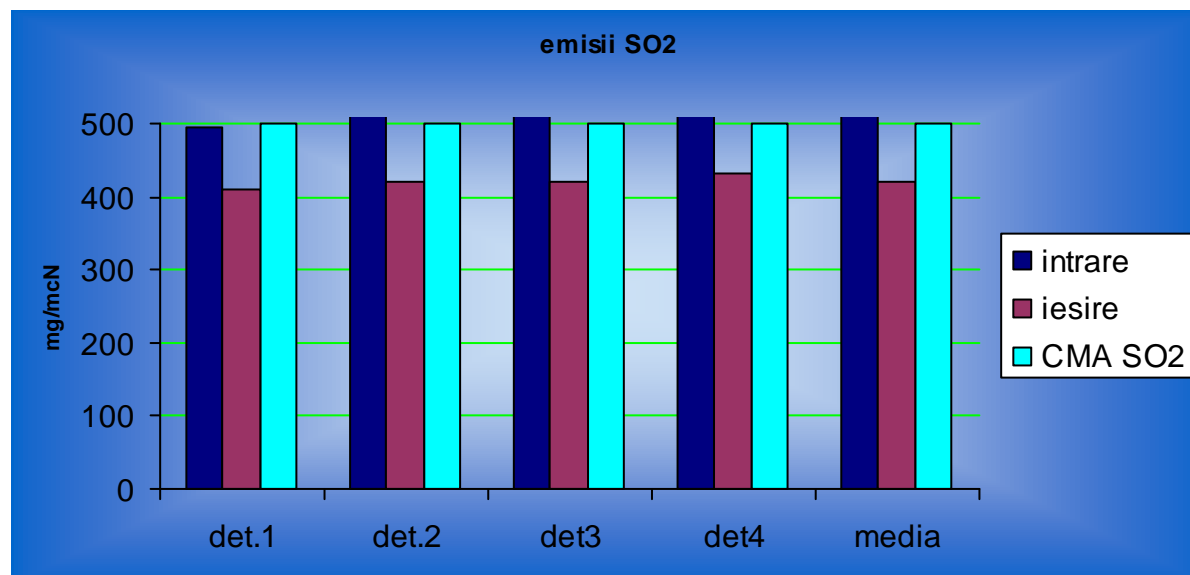


fig. VI 1 - Emisii SO2 la intrare respectiv ieșire scrubler inițial

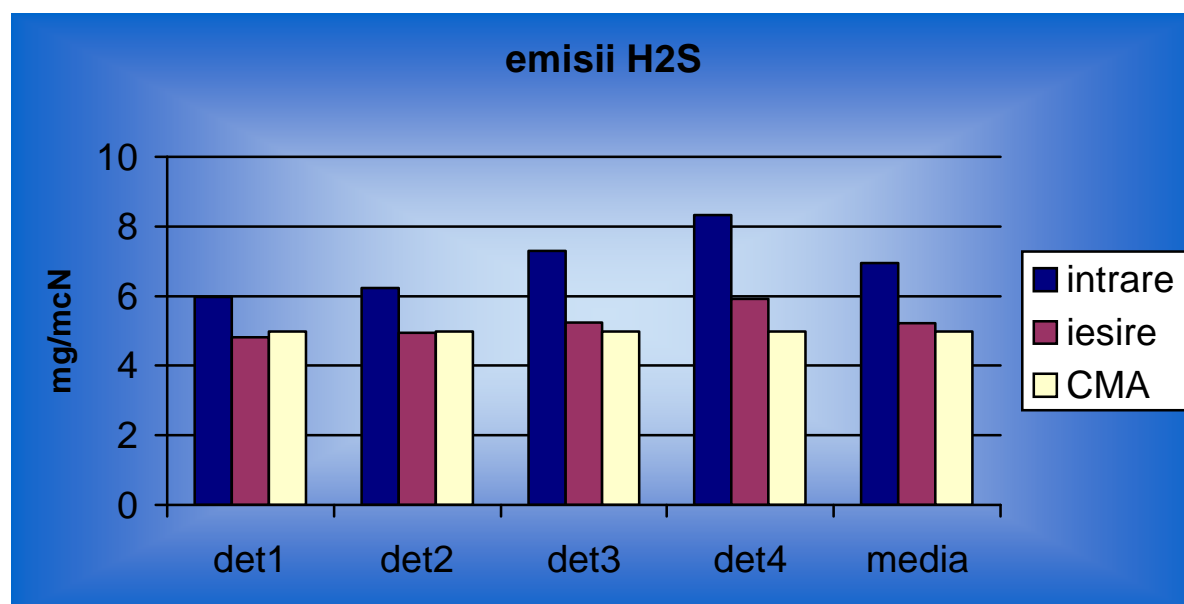


fig. VI 2 - Emisii H2S la intrare respectiv ieșire scrubler inițial

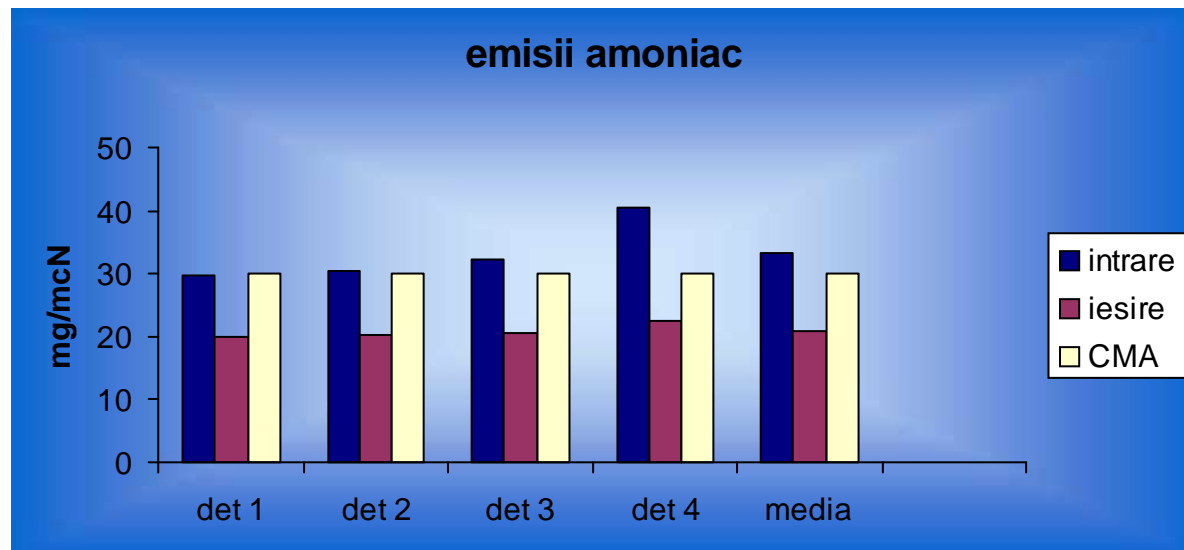


fig. VI 3 - Emisii NH3 la intrare respectiv ieșire scruber inițial

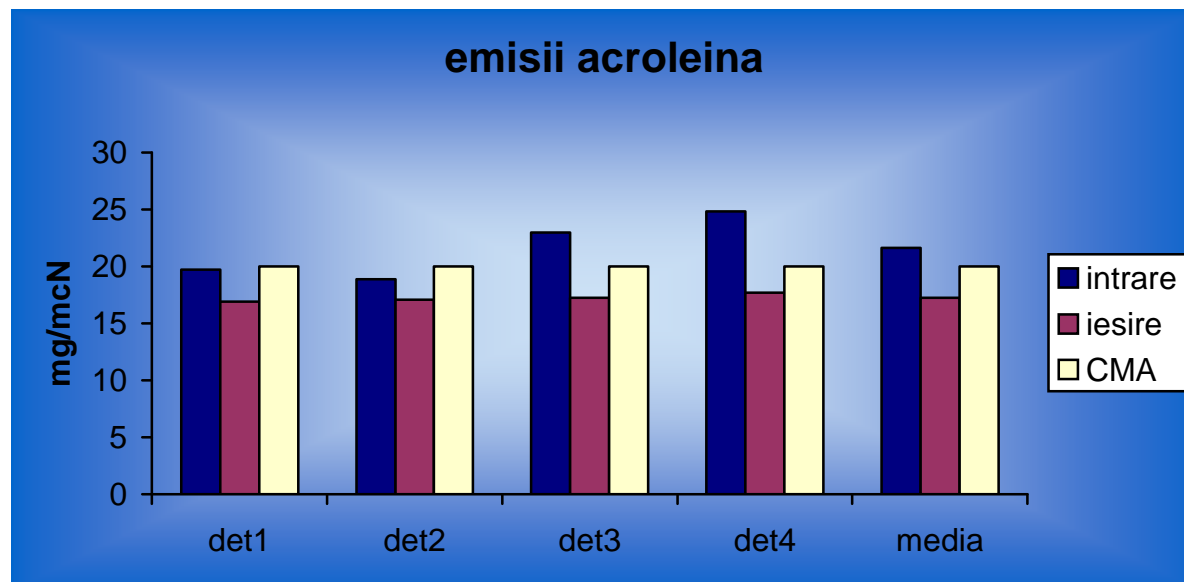


fig. VI 4 - Emisii acroleină la intrare respectiv ieșire scruber inițial

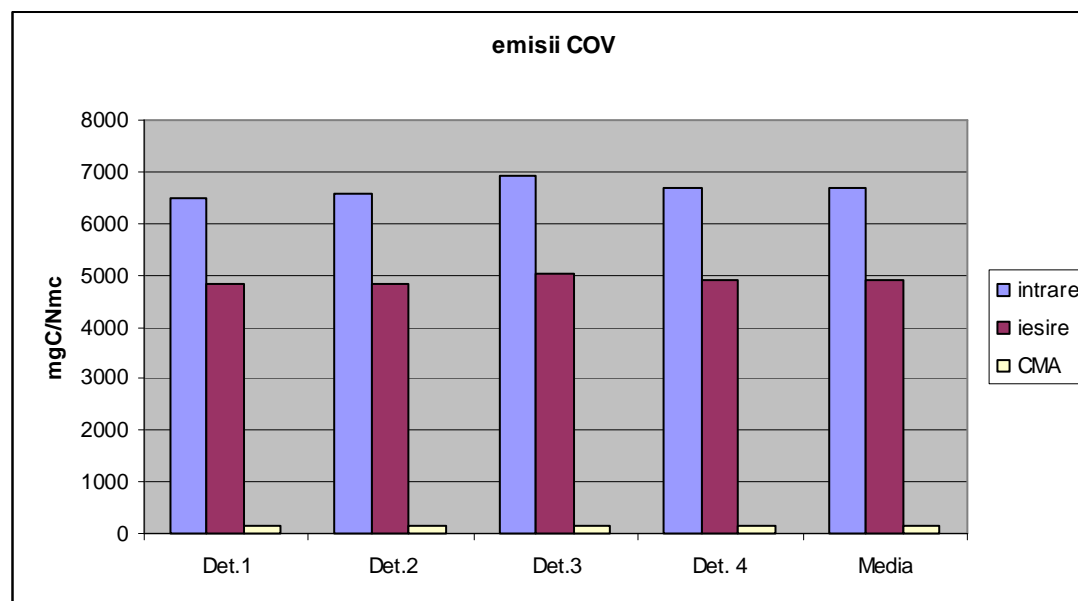


Fig. VI 5 Emisii COV la intrare respectiv ieșire scrubler inițial

După trecerea prin instalația de spălare , se constată încadrarea în valoarea limită de emisie , respectiv pragul de intervenție (PI) la indicatorii SO₂ , NH₃ , acroleină , însă depășirea pragului de atenție (PA) pentru SO₂ , acroleină și amoniac la o singură probă analizată .

Pentru H₂S și COV sunt depășite atât pragurile de atenție cât și pragurile de intervenție .

Aceasta semnifică în principal eficiența scăzută a scrublerului , fiind recomandată înlocuirea acestuia .

Tabel nr. VI 5 – Emisii de poluanți utilizând ca agent de regenerare păcura/ scrubler inițial :

Sursa de Emisie	Poluant	UM	Concentrație					VLE – Ordinul 462/93
			Det.1	Det.2	Det.3	Det 4	Media	
Coș evacuare (scrubler înainte perdea apă)	SO ₂	mg/N mc	632,99	589,56	579,20	550,89	588,16	500
	H ₂ S	mg/N mc	8,30	5,63	7,80	6,63	7,09	5
	NH ₃	mg/N	35,96	29,30	33,65	32,53	32,86	30

		mc						
	acroleina	mg/N mc	24,56	23,98	20,23	19,83	22,15	20
	COV	mg/N mc	6230	6190	6040	6015	6118,7 5	150
Coș evacuare (scruber după perdea apă)	SO2	mg/N mc	480,93	445,32	402,02	401,25	432,38	500
	H2S	mg/N mc	6,65	4,75	6,24	5,56	5,80	5
	NH3	mg/N mc	21,03	16,98	20,03	18,96	19,25	30
	acroleina	mg/N mc	19,63	19,45	18,96	17,56	18,90	20
	COV	mg/N mc	5680	5590	5370	5215	5463,7 5	

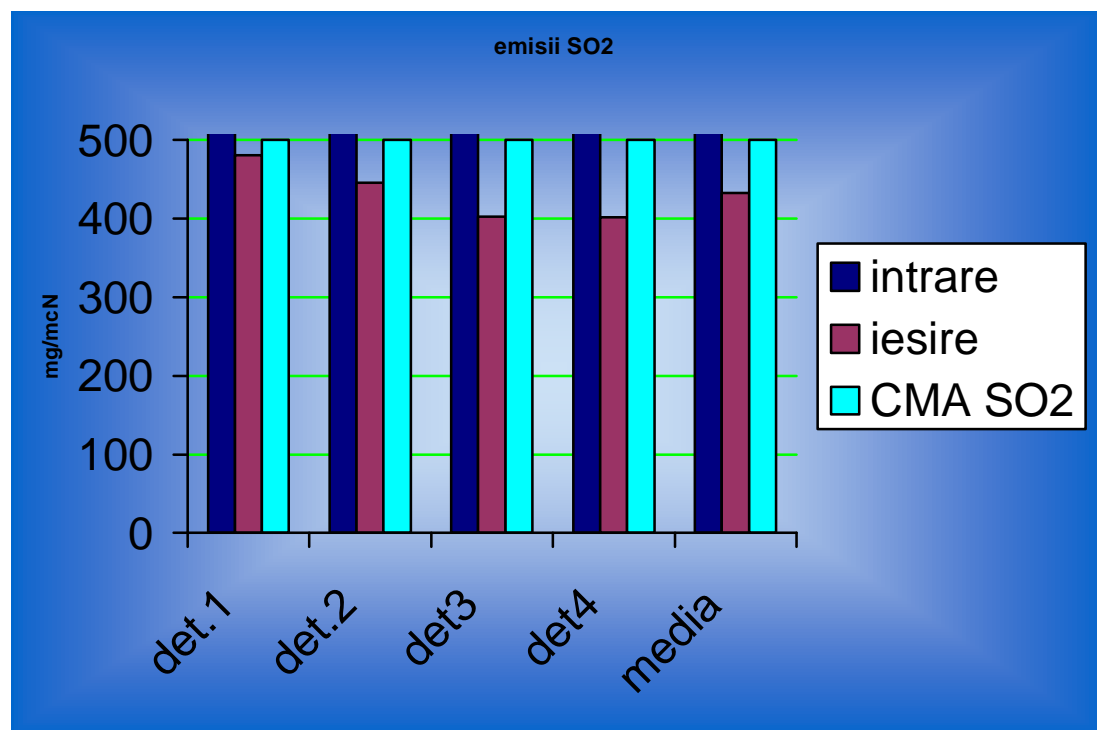


Fig. VI 6 emisii SO2 cu păcură la intrare respectiv ieșire scruber inițial

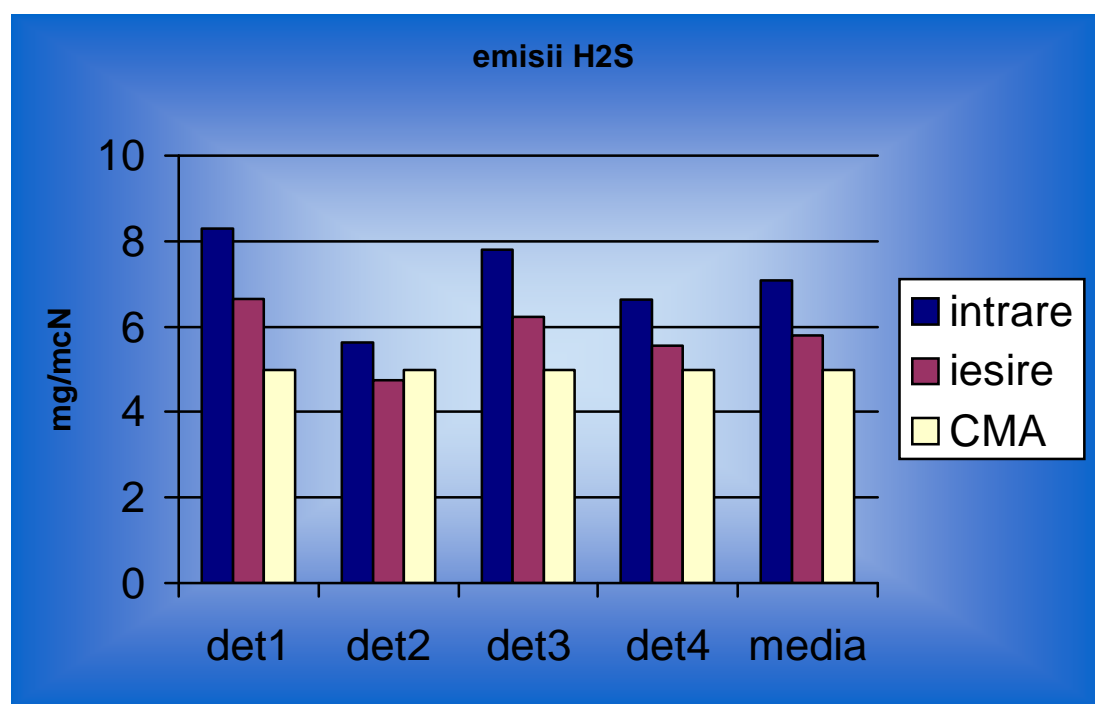


Fig. VI 7 emisii H2S cu păcură la intrare respectiv ieșire scruber inițial

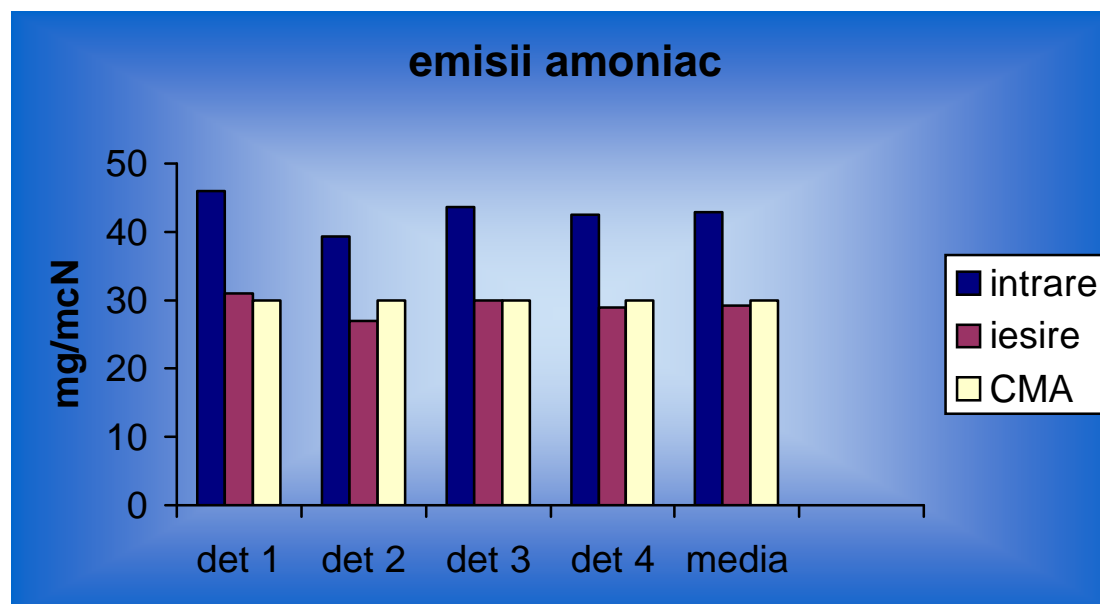


Fig. VI 8 emisii NH3 cu păcură la intrare respectiv ieșire scruber inițial

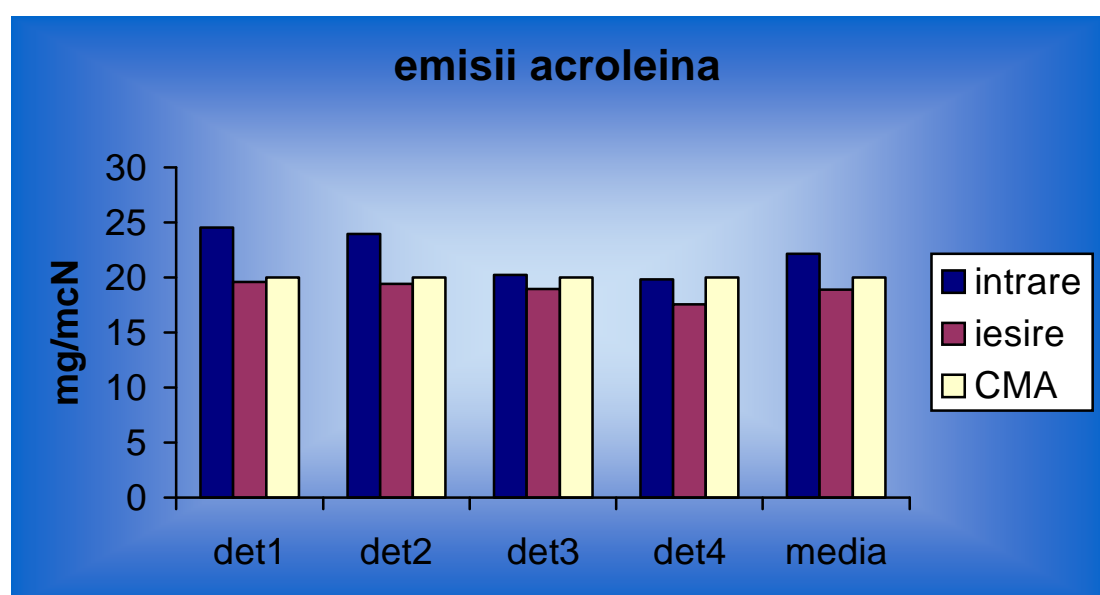


Fig. VI 9 emisii acroleină cu păcură la intrare respectiv ieșire scruber inițial

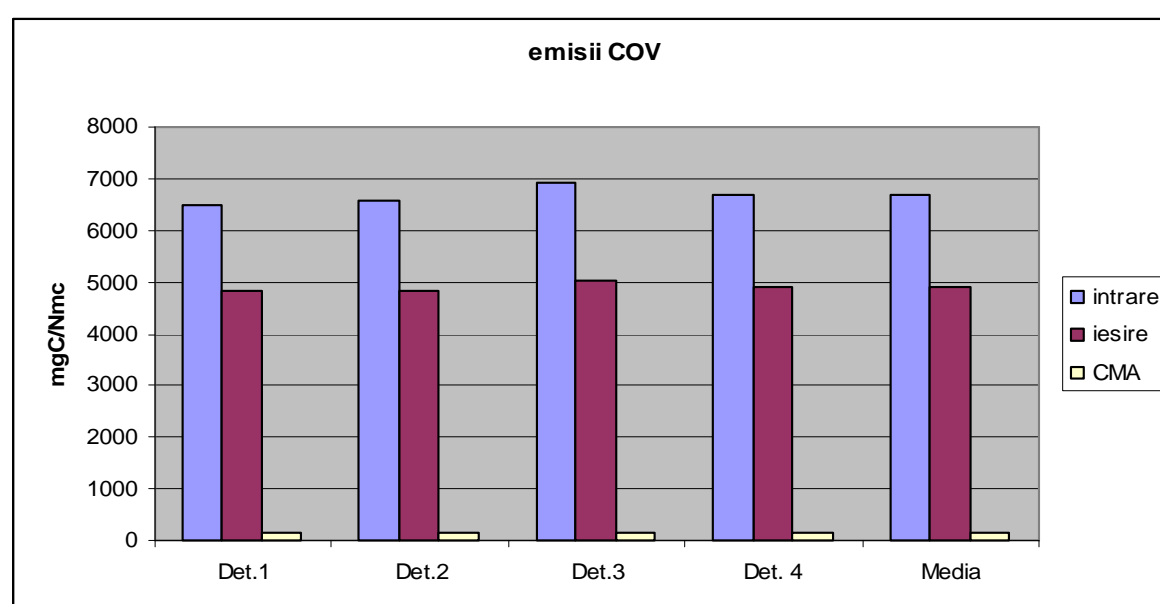


Fig. VI 10 emisii COV cu păcură la intrare respectiv ieșire scrubler inițial

În cazul utilizării păcurii ca agent de regenerare , se observă valori ușor mai mari ale SO₂ decât în cazul anterior , o explicație putând fi aceea a conținutului ridicat de sulf în păcură , comparativ cu uleiul aromatic . Și în acest caz , analiza comparativă între valorile obținute și valoarea limită de emisie (PI) , respectiv pragul de atenție conduce la necesitatea înlocuirii instalației de spălare existente .

Pentru mărirea capacității de reținere a scrublerului existent și implicit creșterea eficienței acestuia , a fost înlocuit cu un altul mai performant .

Așa cum s-a precizat , după terminarea ciclului de devulcanizare și deschiderea autoclavei , gazele fierbinți sunt evacuate cu o presiune de aproximativ 30 atm . Deoarece la această presiune este relativ scăzută capacitatea de absorbție a instalației de spălare , este necesară scăderea presiunii gazelor înainte de evacuarea în tubulatură . Singura soluție viabilă este ca după devulcanizare , gazele să fie evacuate într-o a doua autoclavă care nu lucrează (goală) , astfel presiunea scăzând la jumătate , deci aproximativ 15 atm.

După montarea noii instalații de spălare și luarea măsurii de scădere a presiunii gazelor , au fost efectuate din nou măsurători pe traseul de evacuare al efluentului gazos (înainte și după scrubler) , utilizând în rețetă , ca agent de regenerare uleiul tip Teleajen , respectiv păcura .

Rezultatele sunt prezentate în tabelele următoare :

Tabel nr. VI 6 – Emisii de poluanți utilizând ca agent de regenerare uleiul mediu aromatic (tip Teleajen)/scruber modernizat :

Sursa de Emisie	Poluant	UM	Concentrație					VLE – Ordinul 462/93
			Det.1	Det.2	Det.3	Det 4	Media	
Coș evacuare (scruber înainte perdea apă)	SO2	mg/N mc	525,03	522,06	515,33	498,06	515,12	500
	H2S	mg/N mc	78,96	7,65	6,62	6,41	7,16	5
	NH3	mg/N mc	35,63	33,98	31,22	31,09	32,98	30
	acroleina	mg/N mc	22,23	21,96	20,97	20,12	21,32	20
	COV	mg/N mc	6420	6410	6380	6350	6390	150
Coș evacuare (scruber după perdea apă)	SO2	mg/N mc	323,23	315,02	311,32	295,43	311,25	500
	H2S	mg/N mc	3,23	3,01	2,95	2,65	2,96	5
	NH3	mg/N mc	18,56	17,53	16,10	16,01	17,05	30
	acroleina	mg/N mc	9,65	8,36	7,72	7,39	8,28	20
	COV	mg/N mc	4850	4830	4690	4700	4767,5	

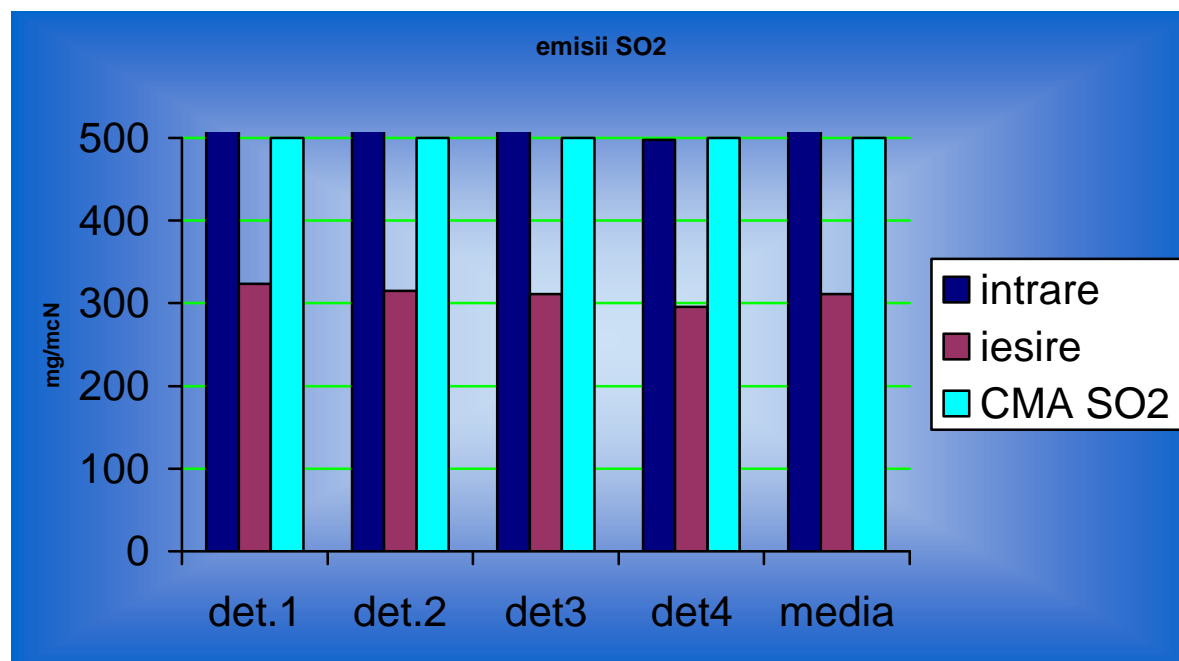


Fig. VI 11 emisii SO2 cu ulei aromatic la intrare respectiv ieşire scruber modernizat

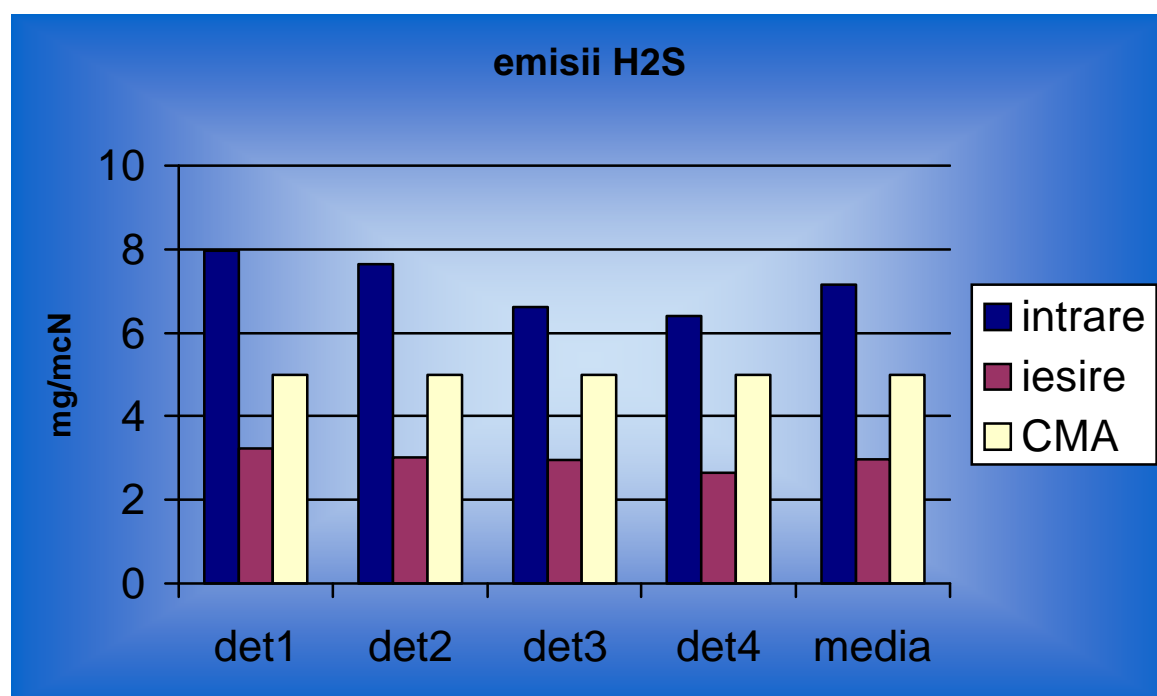


Fig. VI 12 emisii H2S cu ulei aromatic la intrare respectiv ieşire scruber modernizat

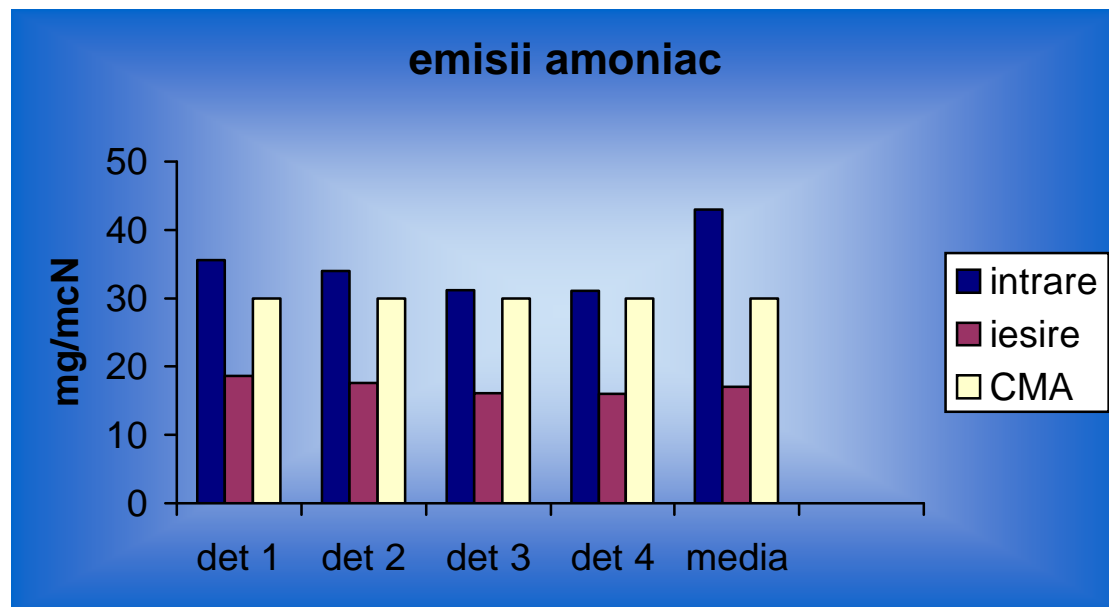


Fig. VI 13 emisii NH₃ cu ulei aromatic la intrare respectiv ieșire scruber modernizat

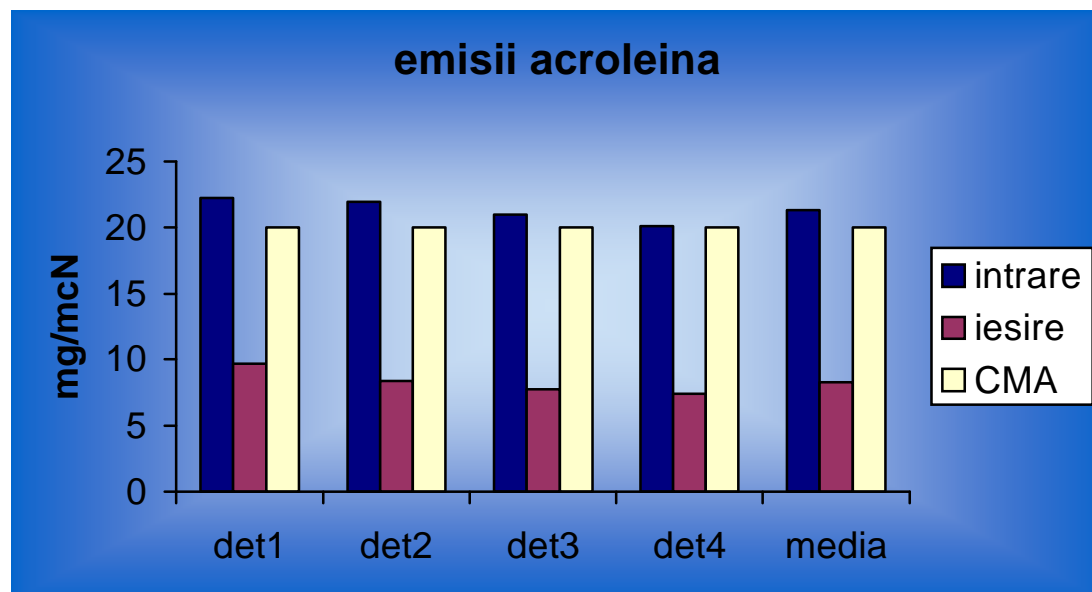


Fig. VI 14 emisii acroleină cu ulei aromatic la intrare respectiv ieșire scruber modernizat

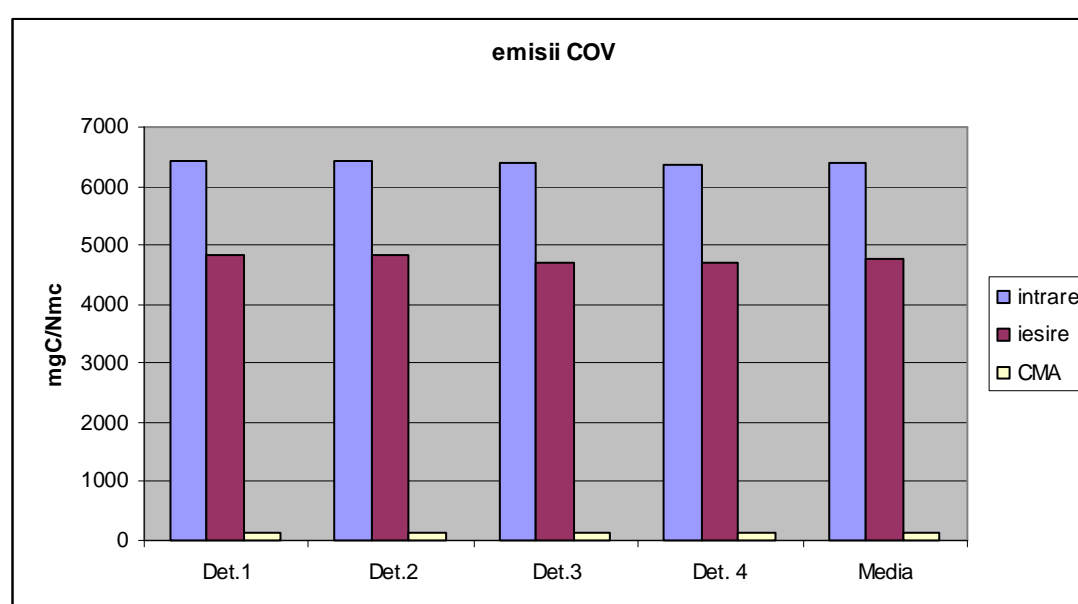


Fig. VI 15 emisii COV cu ulei aromatic la intrare respectiv ieșire scrubler modernizat

De această dată , comparând valorile obținute cu valorile limită de emisie , se observă scăderea drastică a concentrațiilor de poluanți după trecerea prin instalația de spălare , aceștia încadrându-se în VLE și chiar în pragul de atenție , cu excepția compușilor organici volatili , a căror concentrație prezintă depășiri majore . De aici se desprinde concluzia că noua instalație este mai eficientă decât prima , însă nu în totalitate , având în vedere valorile mari de COV .

Tabel nr. VI 7 – Emisii de poluanți utilizând ca agent de regenerare păcura/ scrubler modernizat :

Sursa de Emisie	Poluant	UM	Concentrație					VLE – Ordinul 462/93
			Det.1	Det.2	Det.3	Det 4	Media	
Coș evacuare (scrubler înainte perdea apă)	SO2	mg/N mc	605,96	602,89	592,03	588,28	597,29	500
	H2S	mg/N mc	8,56	7,06	7,25	6,61	7,37	5

	NH3	mg/N mc	35,63	34,98	31,21	30,54	33,09	30
	acroleina	mg/N mc	23,03	22,51	21,58	20,28	21,85	20
	COV	mg/N mc	6720	6695	6615	6550	6645	
Coș evacuare (scruber înainte perdea apă)	SO2	mg/N mc	300,01	295,26	280,26	245,07	280,15	500
	H2S	mg/N mc	4,30	3,23	3,03	2,24	3,20	5
	NH3	mg/N mc	18,98	18,01	17,53	14,77	17,32	30
	acroleina	mg/N mc	7,59	7,41	6,96	5,96	6,98	20
	COV	mg/N mc	4940	4880	4850	4595	4816,2 5	

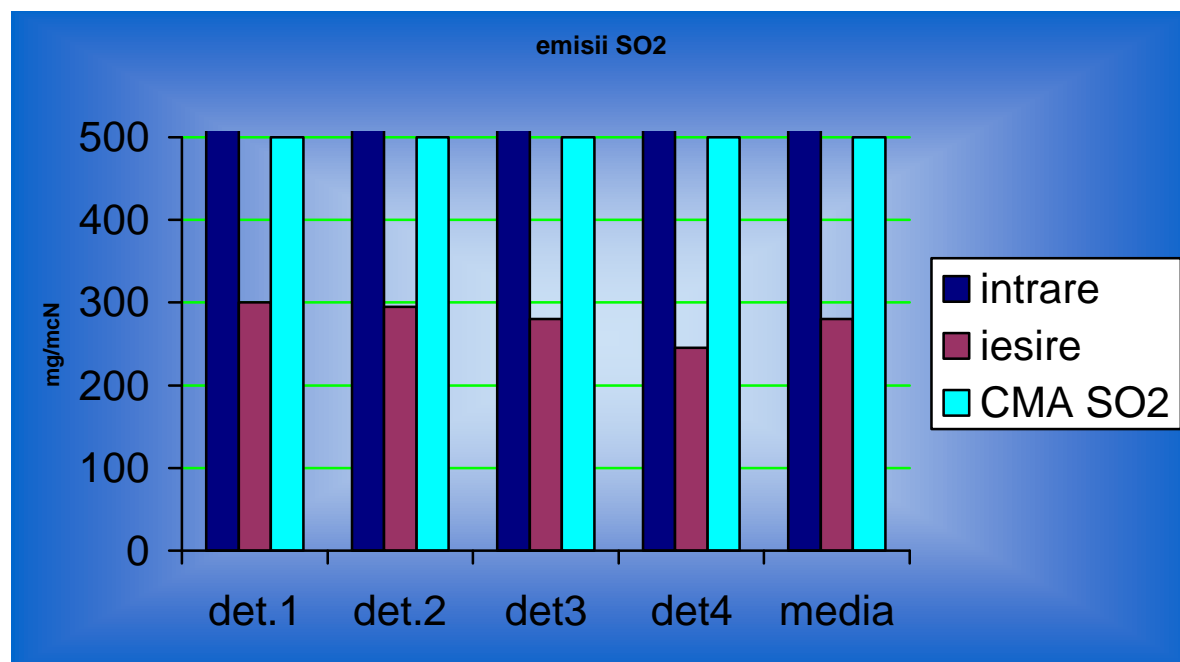


Fig. VI 16 emisii SO2 cu păcură la intrare respectiv ieșire scrubler modernizat

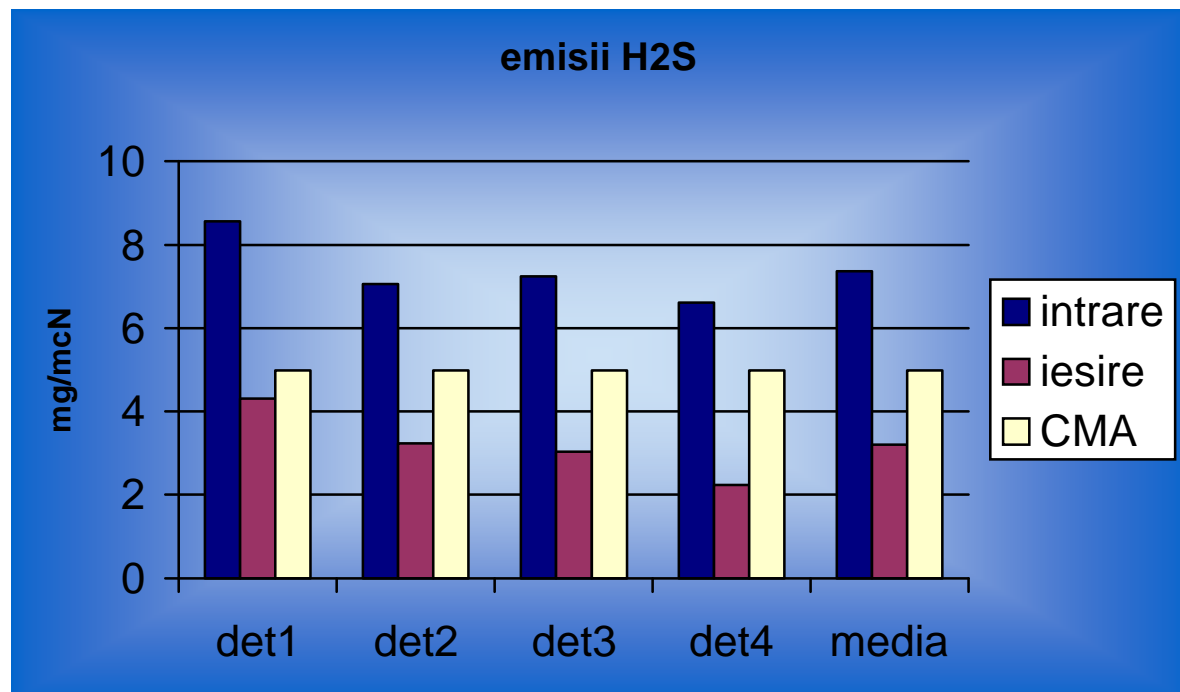


Fig. VI 17 emisii H2S cu păcură la intrare respectiv ieșire scrubler modernizat

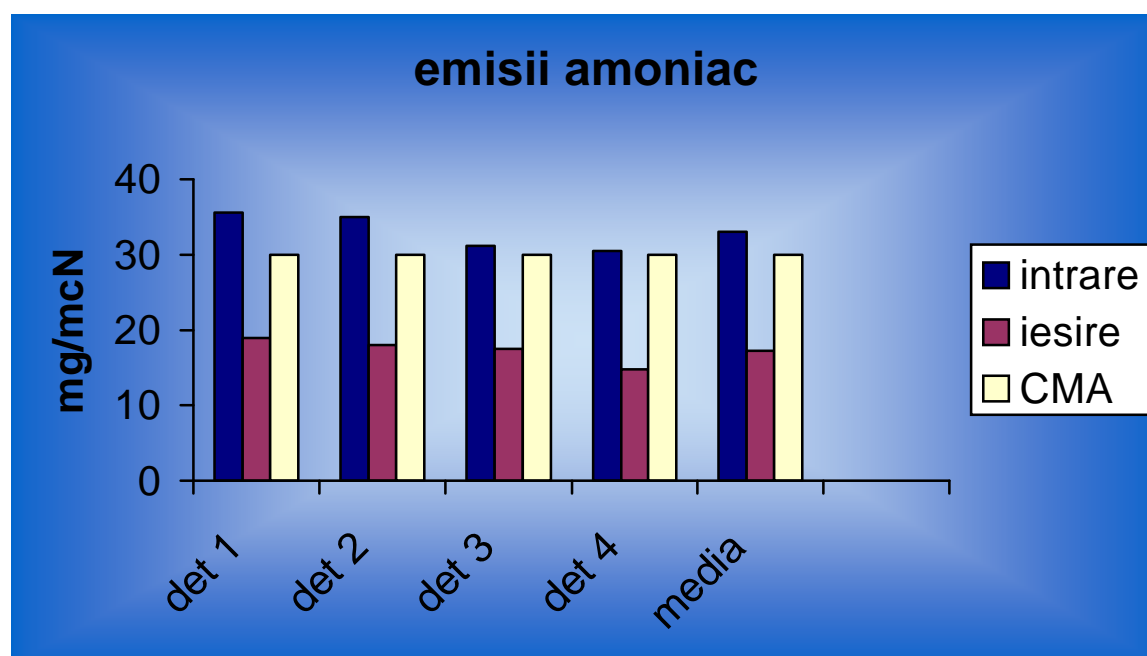


Fig. VI 18 emisii NH₃ cu păcură la intrare respectiv ieșire scruber modernizat

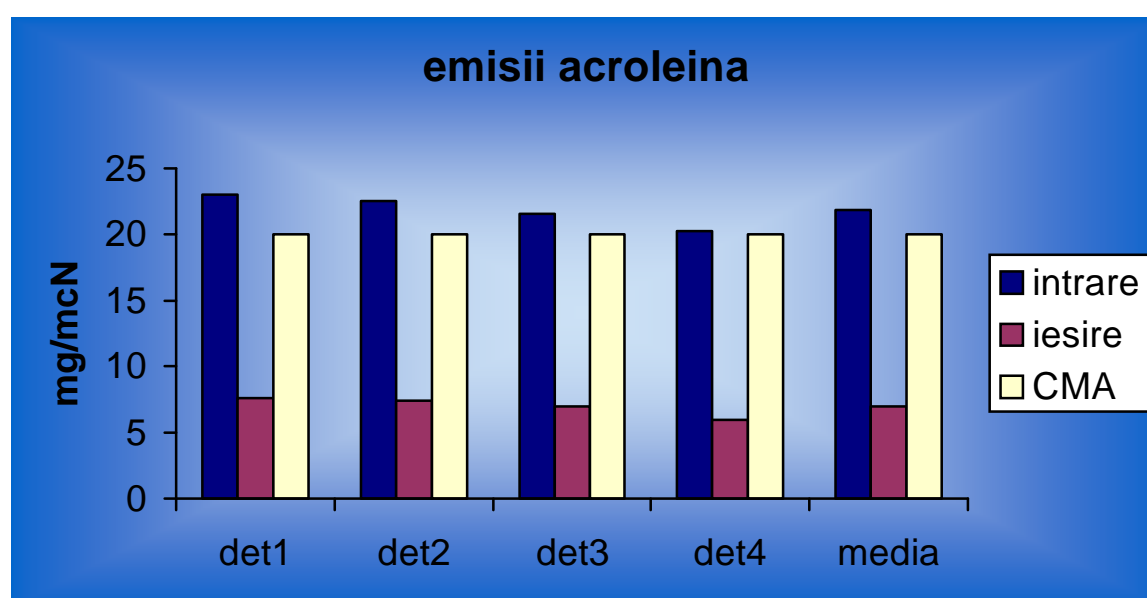


Fig. VI 19 emisii acroleină cu pacură la intrare respectiv ieșire scruber modernizat

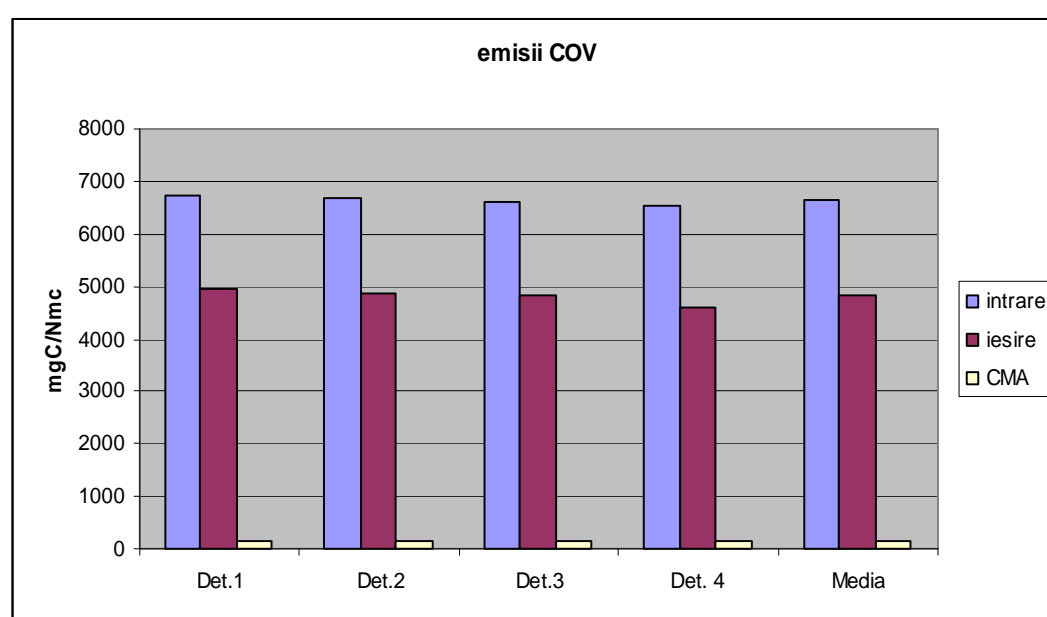


Fig. VI 20 emisii COV cu păcură la intrare respectiv ieșire scrubber modernizat

În cazul utilizării păcurii ca agent de regenerare , se constată din nou valori mai mari ale SO₂ decât în cazul utilizării uleiului aromatic , însă creșterea nu conduce în final la neîncadrarea în VLE . Având în vedere acest aspect , se poate concluziona că păcura poate fi utilizată pe scară largă în rețelele de cauciuc regenerat , datorită faptului că nu influențează în mod negativ calitățile regeneratului (analizele de laborator confirmând acest lucru) , în plus ieftinind produsul .

Mergând mai departe , se pune întrebarea , dacă pacura este un produs mai ieftin decât uleiul aromatic , se poate găsi un altul și mai ieftin ?

Răspunsul se găsește numai la un produs cu compoziție asemănătoare și anume **uleiul uzat** . Luând în considerare cantitățile mari de **ulei uzat** generate la nivel de județ și dificultățile întâmpinate de către agenții economici la predarea către valorificatori , acest deșeu poate fi luat în calcul ca agent de regenerare în devulcanizarea cauciucului .Mai mult , pe lângă faptul că în proces se reciclează un deșeu , cel de cauciuc , ar apărea și un al doilea care este valorificat , deci încă un motiv în plus .

Pentru colectarea uleiului uzat de la generatori , în vederea valorificării , este obligatorie în primul rând solicitarea și obținerea autorizației de mediu , aceasta fiind emisă cu condiții speciale .

Una din greutățile întâmpinate înainte de utilizarea uleiului uzat a fost legată de faptul că în general acesta conține impurități mecanice și apă . În ceea ce privesc impuritățile mecanice , acestea au fost eliminate ușor , printr-o simplă decantare . Pentru separarea apei de ulei , a fost

probat cu succes un produs folosit la dezemulsionarea țițeiului și anume DMO (denumirea comercială) sau dezemulsionant E96 .

Măsurătorile de pe traseul de evacuare al efluentului gazos (înainte și după scruber) , utilizând în rețetă , ca agent de regenerare uleiul uzat , au condus la rezultatele prezentate în tabelul următor :

Tabel nr. VI 8 – Emisii de poluanți utilizând ca agent de regenerare uleiul uzat/scruber modernizat :

Sursa de Emisie	Poluant	UM	Concentrație					VLE – Ordinul 462/93
			Det.1	Det.2	Det.3	Det 4	Media	
Coș evacuare (scruber înainte perdea apă)	SO2	mg/N mc	503,73	503,56	502,01	489,98	499,82	500
	H2S	mg/N mc	7,06	7,01	6,93	6,52	6,88	5
	NH3	mg/N mc	31,52	30,26	29,09	27,33	29,55	30
	acroleina	mg/N mc	33,62	31,38	29,68	25,92	30,15	20
	COV	mg/N mc	6750	6685	6630	6590	6663,7 5	
Coș evacuare (scruber înainte perdea apă)	SO2	mg/N mc	305,94	303,52	301,56	297,40	302,03	500
	H2S	mg/N mc	3,05	2,96	2,37	2,10	2,62	5
	NH3	mg/N mc	22,65	21,84	19,53	16,70	20,18	30
	acroleina	mg/N mc	9,95	9,46	8,17	8,8	9,07	20
	COV	mg/N mc	4900	4850	4790	4710	4812,5	

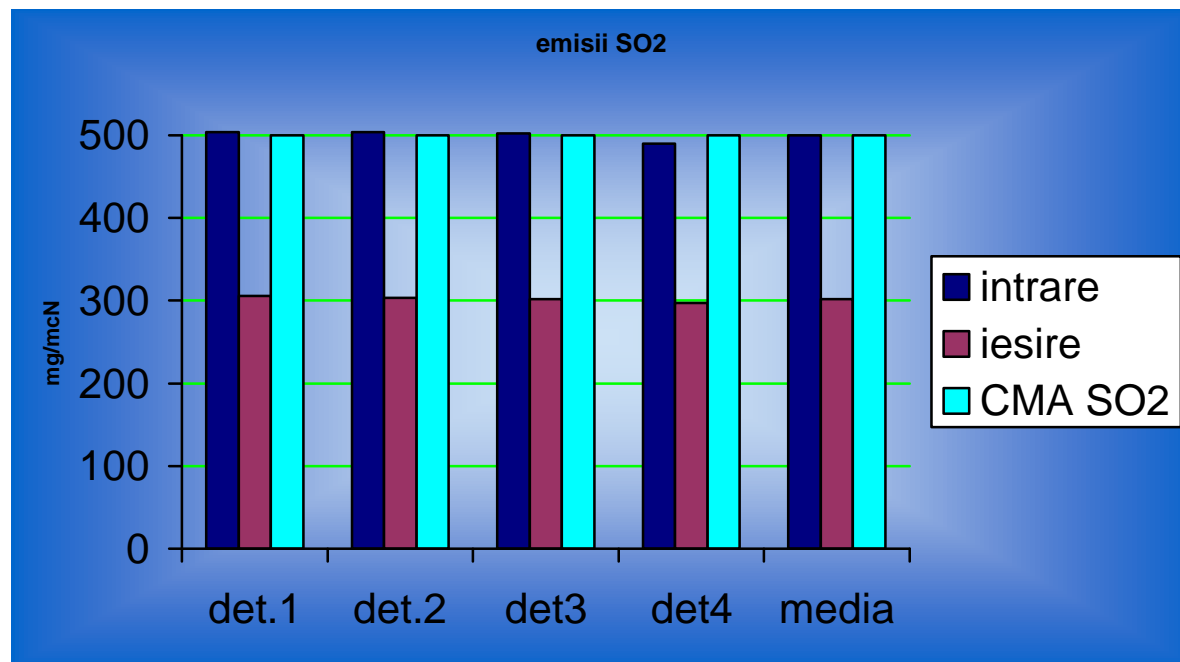


Fig. VI 21 emisii SO2 cu ulei uzat la intrare respectiv ieşire scruber modernizat

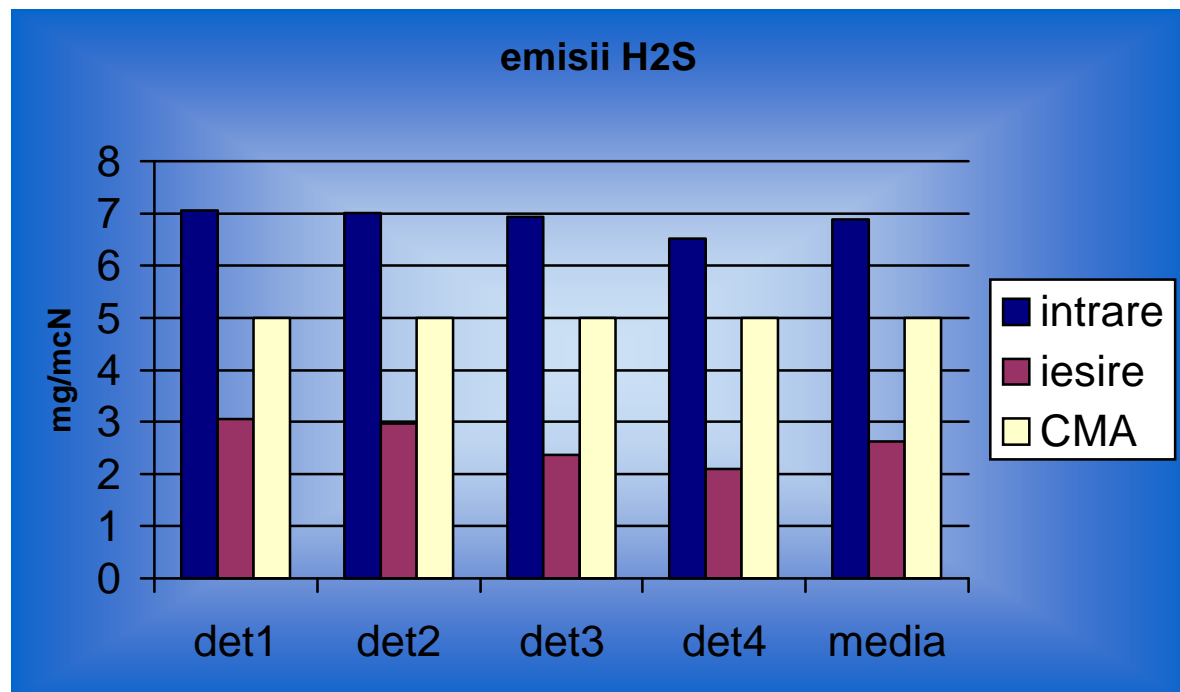


Fig. VI 22 emisii H2S cu ulei uzat la intrare respectiv ieşire scruber modernizat

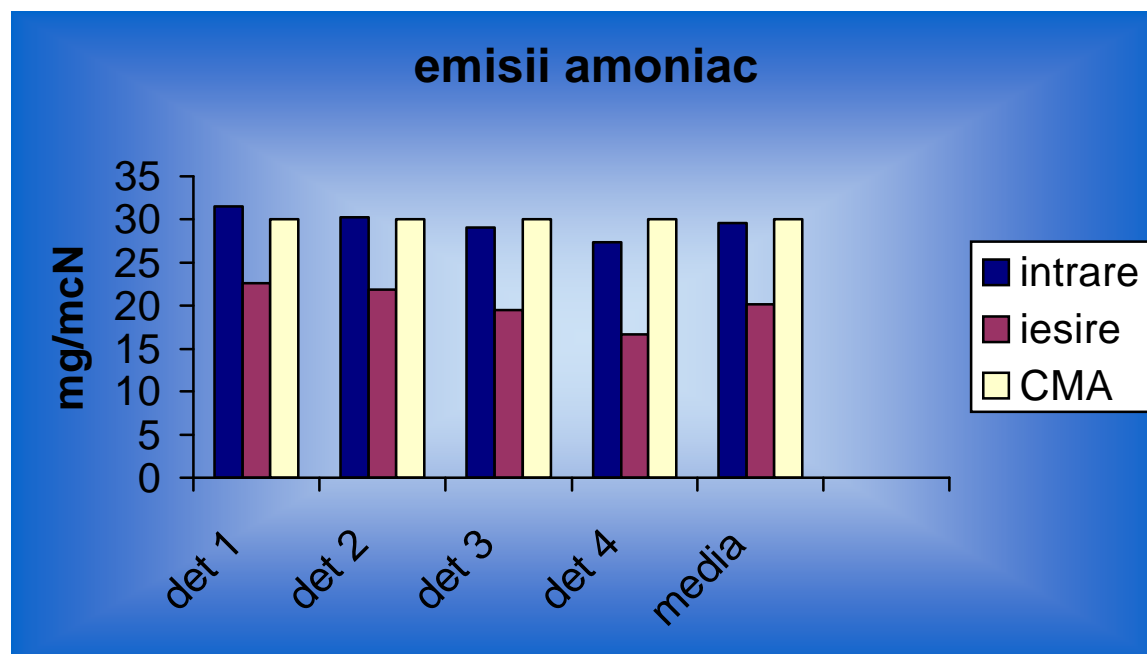


Fig. VI 23 emisii NH3 cu ulei uzat la intrare respectiv ieșire scruber modernizat

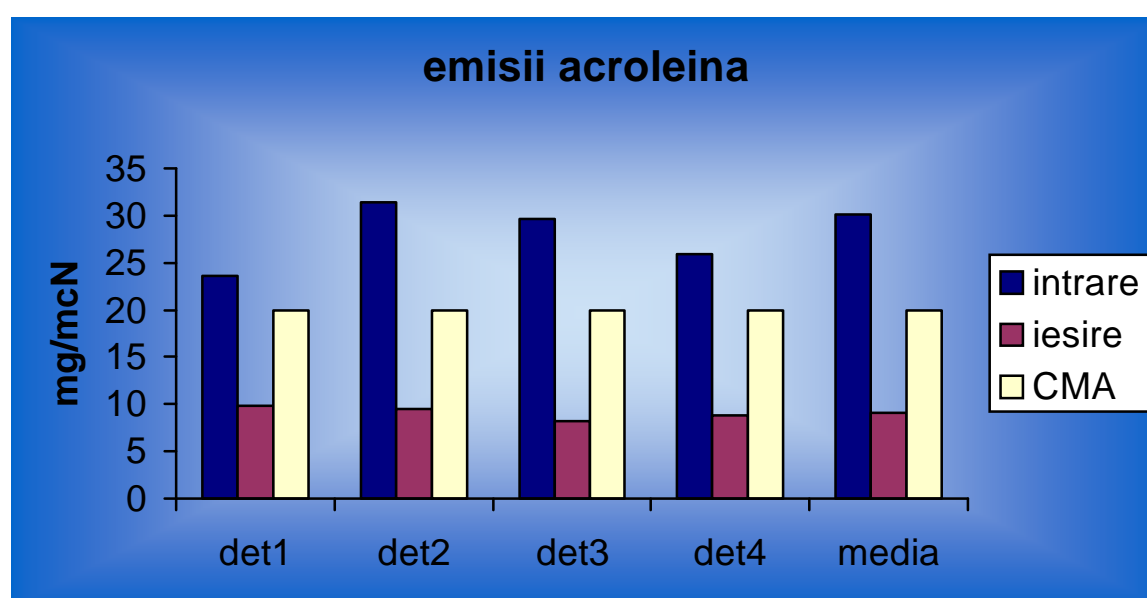


Fig. VI 24 emisii acroleină cu ulei uzat la intrare respectiv ieșire scruber modernizat

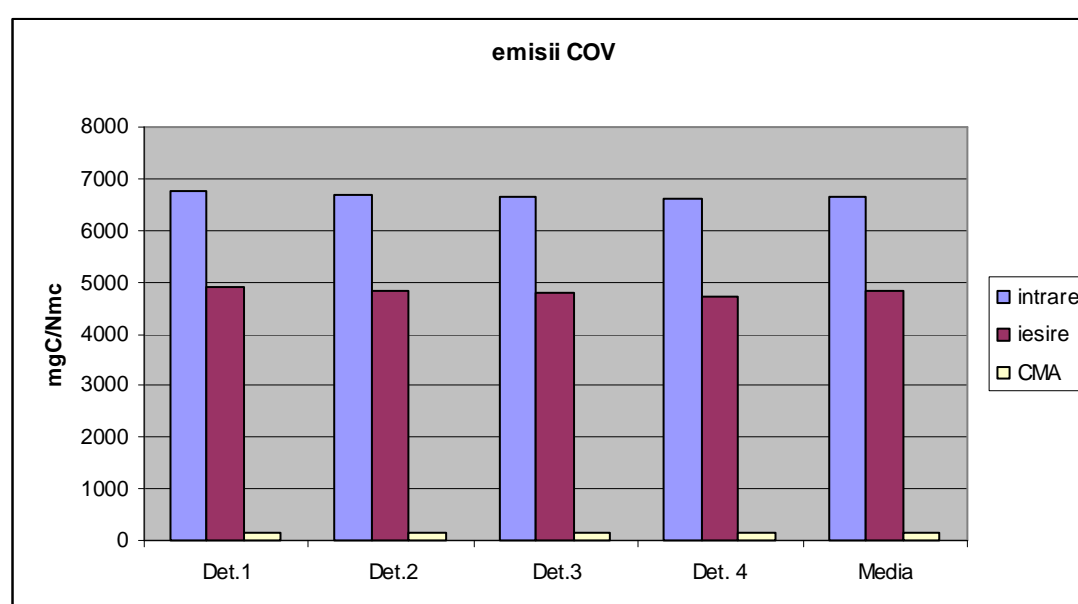


Fig. VI 25 emisii COV cu ulei uzat cu ulei uzat la intrare respectiv ieșire scrubber modernizat

Concluzii

Se observă încadrarea în VLE (inclusiv pragul de atenție) la toți indicatorii , după trecerea prin noul scrubber , cu excepția compușilor organici volatili , pentru care de altfel s-au constatat depășiri în toate cazurile investigate . În principiu , având în vedere că la utilizarea uleiului uzat în rețelele de regenerat nu se modifică substanțial emisiile de poluanți , se recomandă folosirea acestuia ca agent de regenerare , în limita stocurilor disponibile . Analizele de laborator efectuate pentru determinarea calității regeneratului au scos în evidență necesitatea măririi timpului de devulcanizare în cazul introducerii uleiului uzat , cu aproximativ 10 minute . Aceasta presupune un consum sporit de energie electrică , care însă se compensează cu uleiul uzat , achiziționat gratis de la generatori .

După toate investigațiile efectuate , a rămas nerezolvată problema compușilor organici volatili , care nu se încadrează în VLE , la evacuarea în atmosferă . Faptul că la ieșirea din scrubber se constată totuși scăderea concentrației în emisie , aceasta presupune numai reținerea COV solubili .

VI.1.3.2.3. Metode de reducere COV

Măsurile postproces („tehnologiile End-of-pipe“) sau așa numitele măsuri secundare sunt utilizate pentru eliminarea compușilor organici volatili din gazele reziduale. Metodele se aplică atunci când, din motive tehnice sau economice, nu este posibilă o modificare fundamentală a procedurii, în sensul utilizării substanțelor fără conținut de solvenți sau sărace în solvenți, sau atunci când, prin tehnici adecvate, este posibilă recuperarea și re folosirea solvenților în procesul de producție. În principal, se poate face deosebirea între două categorii de măsuri pentru reducerea emisiilor:

- Metode care oferă posibilitatea recuperării COV din gazele reziduale și re folosirea acestora ca solvenți.
- Metode la care are loc o transformare ireversibilă în substanțe nepoluante a COV din gazele reziduale .

Din acest punct de vedere, procedeele standard de reducere a emisiilor de COV sunt următoarele:

- Ardere suplimentară tehnică și catalitică,
- Absorbție,
- Adsorbție
- Procedee biologice.

După studierea literaturii specifice [57,111,127] , s-a ajuns la concluzia că soluția preferabilă pentru cazul de față este **adsorbția** . Metoda a fost luată în calcul având în vedere faptul că metoda este mai ieftină , comparativ cu celelalte .

Purificarea prin adsorbție a aerului evacuat din fluxurile de aer viciat încărcat cu COV este , datorită flexibilității procedurii, o tehnică foarte răspândită . Prin adsorbție se înțelege acumularea gazului pe suprafețele de separație ale corpurilor solide [35]. Pentru regenerarea adsorbantului, substanțele atașate trebuie reevacuate. La adsorbția fizică , COV nu sunt modificați chimic și , din acest motiv, pot fi recuperați.

VI.1.3.2.3.1 Principiul metodei

La adsorbție, selectiv, mai mulți compuși sau compuși individuali din gazele reziduale sunt adsorbiți la suprafața substanțelor solide cu suprafețe active de separație. Adsorbantul utilizat cel mai frecvent pentru compușii organici este cărbunele activ .

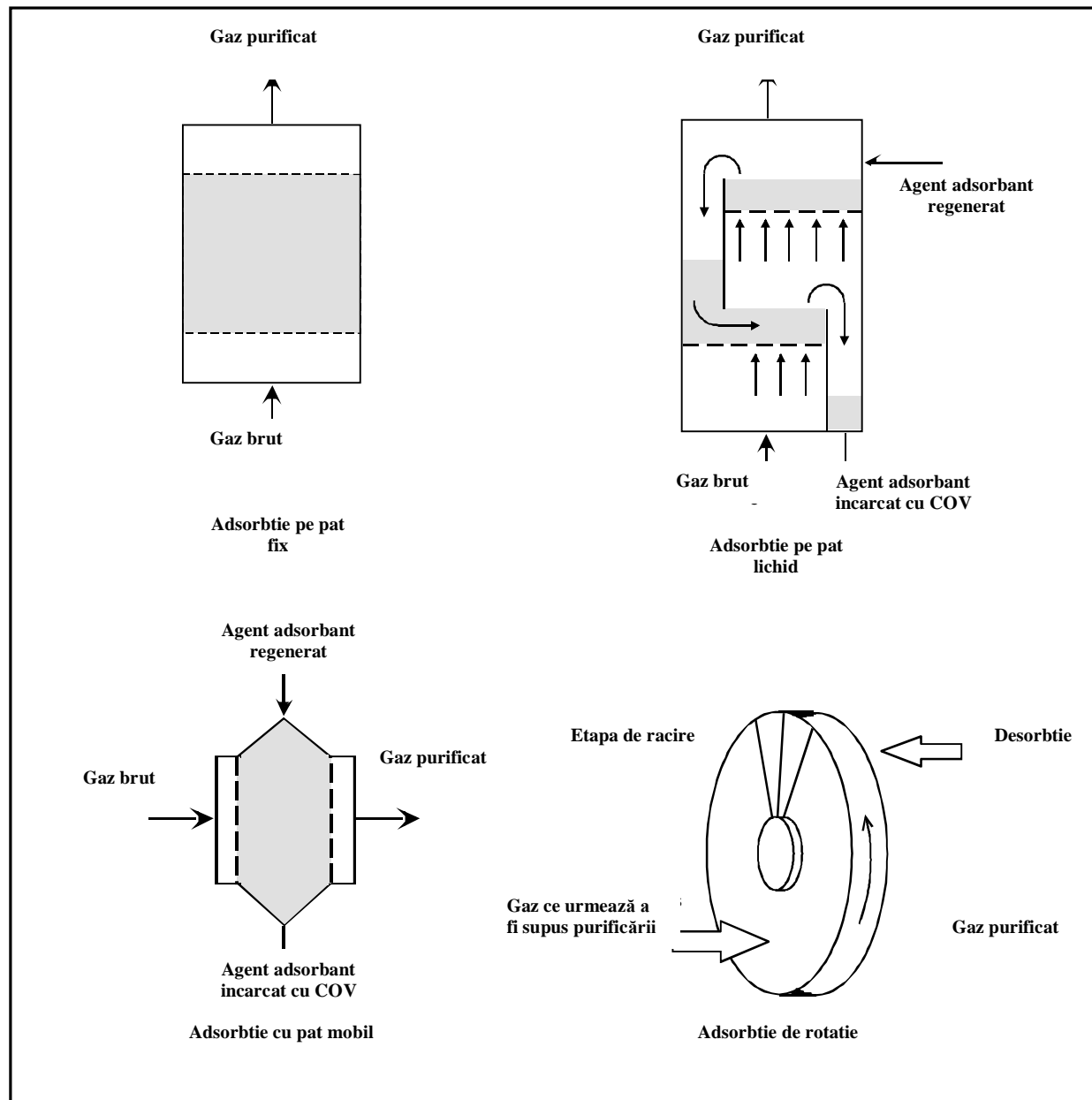
Atât substanțele adsorbite cât și adsorbantul pot fi reutilizate după desorbție. În cazul în care o reutilizare în proces a substanțelor adsorbite nu este posibilă, atunci fluxul de desorbție este recirculat către o ardere suplimentară termică.

Cele mai importante etape ale procedurii de adsorbție sunt:

- *Adsorbția*: Gazul rezidual încărcat cu COV printr-un adsorber umplut cu unul sau mai mulți adsorbanti. În cadrul procesului, suprafața substanței solide adsorbte selectiv compuși organici volatili până la saturare (se ajunge la epuizarea capacității de încărcare a adsorbantului). Înainte de atingerea capacității de saturare se comută pe un adsorber regenerativ și are loc o regenerare.
- *Regenerare (desorbție)*: Înainte de atingerea saturației, capacitatea de adsorbție a adsorbantului trebuie refăcută prin regenerare. În etapa de regenerare, COV sunt desorbiți prin creșterea temperaturii, admisiei aburului sau a procedurilor de modificare a presiunii [88].

Figura următoare oferă o privire de ansamblu a diferitelor variante ale sistemelor de adsorbție :

Figura VI 26 : Variante ale adsorbției



VI.1.3.2.3.2. Adsorbantii

Gradul de separare realizat de o instalație de adsorbție depinde în principal de adsorbantul utilizat. În general, au fost stabilite următoarele cerințe:

- capacitate ridicată de adsorbție (suprafață specifică internă mare, conținut ridicat de micropori),
- selectivitate ridicată,
- caracteristici avantajoase de desorbție: regenerabilitate ridicată, încărcare reziduală scăzută,
- rezistent la caldura,
- rezistență abrazivă sporită,
- pierdere redusă de presiune.

Ca adsorbantii, sunt utilizate materiale în formă de particule (cilindri, sfere, granule sparte) cu o suprafață specifică mai mare de $600 \text{ m}^2/\text{g}$. În principiu sunt utilizați cărbuni activi granulați, dar aplicabilitatea acestora este limitată dacă gazul rezidual cu conținut de solvenți prezintă o temperatură mai ridicată de 30°C și o umezeală a aerului mai mare de 60 % [6]. Ca urmare a acestor dezavantaje inevitabile, au fost dezvoltate sisteme de adsorbție de genul zeolitelor, polimerilor multistrat sau fibrelor din cărbuni activi [6,88].

La pânzele cu cărbuni activi, viteza de curgere este mult mai mare decât în cazul granulelor, în special, când acestea sunt combinate cu adsorbția cu gaz cald. Pentru solvenți clorurați au fost dezvoltate rășini hidrofobe de adsorbție speciale, care permit o recuperare a solvenților în lipsa apei reziduale [114].

Procesul de dealuminizare pentru zeolite activează un comportament hidrofob, o activitate catalitică redusă și o stabilitate bună. Prin comportamentul hidrofob, din fluxurile de gaze reziduale umede, sunt adsorbite cu precădere solvenții nepolari. Zeolitele se regenerează termic, în general, la temperaturi de ca. $600 - 700^\circ\text{C}$.

VI.1.3.2.3.3 Domenii de utilizare

Procesul de adsorbție este mai eficient atunci când debite volumice mari de gaze reziduale (de până la $800.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) nu pot fi purificate și cu alte metode, precum arderea suplimentară termică. Adsorbția este aplicată în principal pentru purificarea fluxurilor mici de aer uzat, slab încărcat ($< 5 - 20 \text{ g/Nm}^3$) și cu temperatura gazului rezidual mai mică de 30°C [114]. Fluxurile de aer uzat puternic încărcate, determină cicluri de adsorbție mai scurte. Gradul

de recuperare depinde de metoda aplicată și se ridică la 95 – 99 %. Adsorbția se aplică des și ca etapă pentru creșterea concentrației, care este combinată cu o ardere suplimentară termică sau catalitică .

Pulberile din gazele de ardere trebuie eliminate, înainte de adsorbție, prin metode specifice.

Pot fi obținute valori pentru gazele purificate, cuprinse între 30 - 50 mg C/m³, sau chiar mai mici [6] .

VI.1.3.2.3.4. Avantaje ale adsorbției

În general:

- recuperarea solvenților,
- adsorbția poate fi aplicată în cazul gazelor reziduale cu o concentrație fluctuantă a COV și în cazul proceselor discontinue,
- adsorbția este parțial adecvată pentru hidrocarburi clorurate sau fluorurate, ce nu pot fi arse.

VI.1.3.2.3.5. Dezavantaje ale adsorbției

În general:

- aplicabilitate limitată pentru unii COV (ex: substanțe polimerizabile, precum stiroful);
- compuși care au punctul de fierbere la peste 200 °C, cu o polaritate ridicată (ex: metanol) sau care au o reactivitate mare (ex: ciclohexanol) nu trebuie supuși tratamentului.
- pulberile și aerosolii înfundă porii substanței active și, din acest motiv, trebuie eliminate în prealabil.

VI.1.3.2.3.6. Efecte secundare

Atunci când capacitatea de regenerare a cărbunelui activ s-a consumat, acesta trebuie înlocuit. Deoarece cărbunele activ prezintă permanent o încărcare reziduală, după înlocuire acesta trebuie eliminat ca deșeu , cel mai bine prin ardere .

Concluzii

Având în vedere faptul că pentru cazul de față emisiile gazoase rezultate din devulcanizarea cauciucului , după trecerea prin scrubber , au o temperatură de aproximativ 52 C și o umiditate de 80 % , pentru reducerea emisiilor de COV , se recomandă utilizarea sistemelor de adsorbție cu adsorbanți zeolitici , polimeri multistrat sau fibre din cărbune activ .

VI.2. Componenta de mediu apă

Așa cum s-a menționat anterior , la regenerarea cauciucului se realizează devulcanizarea deșeurilor din cauciuc prin încălzirea la temperatură înaltă cu abur supraîncălzit , în autoclave cu malaxor . Apele uzate care rezultă din procesul tehnologic sunt următoarele :

- apele uzate rezultate din instalația de spălare a gazelor de disconfort;
- pierderi minore din circuitul de recirculare al apei de răcire .

Sursa cea mai importantă din punct de vedere al potențialului poluant o reprezintă efluentul instalației de spălare gaze reziduale rezultate de la regenerarea cauciucului , pierderile din circuitul de recirculare al apei de răcire nefiind luate în calcul în cursul investigațiilor realizate . Aceste gaze sunt cele rezultate în urma procesării deșeurilor de cauciuc în autoclavă și din punct de vedere chimic sunt constituite din hidrocarburi, compuși cu azot , compuși cu sulf .

Apele uzate din cadrul instalației de regenerare cauciuc sunt stocate în 7 decantoare în trepte . Primele patru decantoare au o capacitate de 2.5 mc, ultimele trei au o capacitate de 1.5 mc.

Indicatorii de calitate aleși pentru analiză au avut în vedere impurificatorii susceptibili a fi prezenți în apele uzate , datorită specificului procesului tehnologic din care acestea rezultă și anume : CCOCr , CBO5 , Reziduu filtrabil, suspensii , azotiți , azotați , amoniu , extractibile în eter de petrol , fenoli , sulfuri , sulfați .

Metodele de analiză utilizate pentru determinarea indicatorilor de calitate menționați mai sus , sunt prezentate în tabelul următor :

Tabel nr. VI 9 Metode de analiză

Nr. crt.	Indicator	Metoda de analiză
1.	pH	SRISO 10523/1997
2.	Materii în suspensie	STAS 6953/1981
3.	sulfuri	SRISO 10530/1997
4.	sulfăți	STAS 8601/70
5.	CCOCr	SRISO 6060/1996
6.	CBO5	SREN 1899-2/2002
7.	Reziduu filtrabil	STAS 9187/84
8.	Azotiți	SREN 26777/2002
9.	Azotați	SRISO 7890/1-98
10.	Amoniu	SRISO 7150-1/2001
11.	Extractibile în eter de petrol	SR 7587/96
12.	Fenoli	SRISO 6439/01

Valorile limită specifice normativelor de calitate la evacuarea în receptori naturali (NTPA 001/2005) , respectiv în canalizări (NTPA 002/2005) , pentru indicatorii de calitate luați în considerare pentru a fi analizați , sunt următoarele :

Tabel nr. VI 10 – Valorile limită specifice NTPA 001/2005 respectiv NTPA 002/2005

Nr. crt.	Indicator de calitate	VLE conf. NTPA 001/2005	VLE conf. NTPA 002/2005
1.	pH	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
2.	Materii in suspensie	35	350
3.	sulfuri	-	1,0
4.	sulfăți	600	600
5.	CCOCr	125	500
6.	CBO5	25	300
7.	Reziduu filtrabil	2000	-
8.	Azotiți	1,0	-
9.	Azotați	25,0	-

10.	Amoniu	2,0	30,0
11.	Extractibile în eter de petrol	20,0	30,0
12.	Fenoli	0,3	30,0

Așa cum s-a specificat anterior , după terminarea ciclului de devulcanizare și deschiderea autoclavei , gazele fierbinți sunt evacuate printr-o tubulatură în atmosferă , după trecerea prin instalația de spălare . Au fost recoltate probe de apă din prima și ultima habă de stocare , având în vedere că practic , poluanții au fost transferați din aer , în apă . Investigațiile au avut ca scop principal posibilitatea evacuării apei de spălare în emisar (NTPA 001/2005) , sau în canalizarea municipală (NTPA 002/2005) .

Analizele de apă au fost prelevate inițial după colectarea apelor uzate rezultate din prima instalație de spălare (nemodernizată) , cu diferite adaosuri în rețeta de regenerat (ulei mediu aromatic , păcură) .

Datele de caracterizare fizico-chimică obținute în urma analizelor realizate în laboratorul APM Gorj , sunt prezentate în tabelele următoare:

Tabel nr. VI 11 Date de caracterizare ale apelor uzate rezultate din regenerarea cauciucului , utilizând ca agent de regenerare uleiul mediu aromatic :

Nr. Crt.	Indicator de calitate	UM	Prelevări		VLE	
			Haba nr. 1	Haba nr. 7	NTPA 001/2005	NTPA 002/2005
1.	pH	mg/l	7,7	7,62	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
2.	Materii în suspensie	mg/l	483	60	35	350
3.	sulfuri	mg/l	0,12	0,1	-	1,0
4.	sulfați	mg/l	102	88	600	600
5.	CCOCr	mg/l	568	537	125	500
6.	CBO5	mg/l	154	139	25	300
7.	Reziduu filtrabil	mg/l	848	812	2000	-
8.	Azotiți	mg/l	0,08	0,07	1,0	-
9.	Azotați	mg/l	12,8	12,1	25,0	-

10.	Amoniu	mg/l	15,7	14,9	2,0	30,0
11.	Extractibile în eter de petrol	mg/l	102	21,1	20,0	30,0
12.	Fenoli	mg/l	3,82	3,16	0,3	30,0

Se constată încadrarea în cerințele NTPA 001/2005 la indicatorii pH , sulfăți , RF, azotiți , azotați . În ceea ce privește NTPA 002/2005 , toți indicatorii , cu excepția CCOCr , se încadrează în VLE

Tabel nr. VI 12 Date de caracterizare ale apelor uzate rezultate din regenerarea cauciucului , utilizând ca agent de regenerare păcura :

Nr. Crt.	Indicator de calitate	UM	Prelevări		VLE	
			Haba nr. 1	Haba nr. 7	NTPA 001/2005	NTPA 002/2005
1.	pH	mg/l	7,9	7,84	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
2.	Materii în suspensie	mg/l	502	75	35	350
3.	sulfuri	mg/l	0,15	0,11	-	1,0
4.	sulfăți	mg/l	115	97	600	600
5.	CCOCr	mg/l	592	575	125	500
6.	CBO5	mg/l	186	161	25	300
7.	Reziduu filtrabil	mg/l	905	880	2000	-
8.	Azotiți	mg/l	0,1	0,09	1,0	-
9.	Azotați	mg/l	14,6	14,1	25,0	-
10.	Amoniu	mg/l	17,8	17,2	2,0	30,0
11.	Extractibile în eter de petrol	mg/l	207	25,5	20,0	30,0
12.	Fenoli	mg/l	4,03	3,96	0,3	30,0

În cazul utilizării păcurii ca agent de regenerare , se mențin aceleași precizări ca și în cazul anterior .

Următoarele probe de apă au fost recoltate după înlocuirea instalației de spălare cu una mai eficientă și scăderea presiunii gazelor la terminarea ciclului de devulcanizare .

Rezultatele analizelor prelevate din cele două habe de stocare , în urma devulcanizării cauciucului cu diferite adaosuri în rețetă (ulei tip Teleajen , păcură , ulei uzat) sunt prezentate în tabelele următoare :

Tabel nr. VI 13 Date de caracterizare ale apelor uzate rezultate din regenerarea cauciucului , utilizând ca agent de regenerare uleiul tip Teleajen :

Nr. Crt.	Indicator de calitate	UM	Prelevări		VLE	
			Haba nr. 1	Haba nr. 7	NTPA 001/2005	NTPA 002/2005
1.	pH	mg/l	8,12	7,92	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
2.	Materii în suspensie	mg/l	858	112	35	350
3.	sulfuri	mg/l	0,89	0,76	-	1,0
4.	sulfați	mg/l	427	418	600	600
5.	CCOCr	mg/l	890	872	125	500
6.	CBO5	mg/l	215	202	25	300
7.	Reziduu filtrabil	mg/l	1200	950	2000	-
8.	Azotiți	mg/l	0,18	0,16	1,0	-
9.	Azotați	mg/l	23,1	22,8	25,0	-
10.	Amoniu	mg/l	27,3	26,9	2,0	30,0
11.	Extractibile în eter de petrol	mg/l	207	25,8	20,0	30,0
12.	Fenoli	mg/l	5,64	5,23	0,3	30,0

Tabel nr. VI 14 Date de caracterizare ale apelor uzate rezultate din regenerarea cauciucului , utilizând ca agent de regenerare păcura :

Nr. Crt.	Indicator de calitate	UM	Prelevări		VLE	
			Haba nr. 1	Haba nr. 7	NTPA 001/2005	NTPA 002/2005
1.	pH	mg/l	8,25	8,03	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
2.	Materii în suspensie	mg/l	912	205	35	350
3.	sulfuri	mg/l	0,9	0,86	-	1,0
4.	sulfați	mg/l	460	449	600	600
5.	CCOCr	mg/l	902	890	125	500
6.	CBO5	mg/l	274	268	25	300
7.	Reziduu filtrabil	mg/l	1500	1320	2000	-
8.	Azotiți	mg/l	0,37	0,25	1,0	-
9.	Azotați	mg/l	26,3	25,1	25,0	-
10.	Amoniu	mg/l	24,8	22,9	2,0	30,0
11.	Extractibile în eter de petrol	mg/l	256	27,5	20,0	30,0
12.	Fenoli	mg/l	4,83	4,12	0,3	30,0

Tabel nr. VI 15 Date de caracterizare ale apelor uzate rezultate din regenerarea cauciucului , utilizând ca agent de regenerare uleiul uzat :

Nr. Crt.	Indicator de calitate	UM	Prelevări		VLE	
			Haba nr. 1	Haba nr. 7	NTPA 001/2005	NTPA 002/2005
1.	pH	mg/l	7,9	7,7	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
2.	Materii în suspensie	mg/l	954	240	35	350
3.	sulfuri	mg/l	0,7	0,63	-	1,0
4.	sulfați	mg/l	470	449	600	600

5.	CCOCr	mg/l	921	897	125	500
6.	CBO5	mg/l	280	275	25	300
7.	Reziduu filtrabil	mg/l	1820	1715	2000	-
8.	Azotiți	mg/l	0,41	0,36	1,0	-
9.	Azotați	mg/l	24,5	23,9	25,0	-
10.	Amoniu	mg/l	25,8	25,1	2,0	30,0
11.	Extractibile în eter de petrol	mg/l	382	31,5	20,0	30,0
12.	Fenoli	mg/l	7,4	6,9	0,3	30,0

În aceste ultime trei cazuri se constată , așa cum era de așteptat , o încărcare mai mare din punctul de vedere al substanțelor organice (CCOCr , CBO5) , cât și din punctul de vedere al indicatorilor sulfați , azotați , azotiți , amoniu . Dacă cei din urmă se încadrează în NTPA - 002/2005, astfel încât apa uzată să poată fi evacuată în canalizarea municipală , din punctul de vedere al substanțelor organice însă , nu se respectă nici măcar aceste cerințe , mult mai puțin restrictive .

În cazul utilizării uleiului uzat ca agent de regenerare , se constată ușoare depășiri față de NTPA 002/2005 la indicatorul extractibile în eter de petrol , însă această neconformitate se poate elimina prin aplicarea de SPILL SORB pe suprafața apei , în ultima habă de stocare , produsul fiind utilizat frecvent în industria de extracție țitei , pentru depoluarea cursurilor de apă în cazul poluărilor accidentale , cea mai mare eficiență fiind la irizații de hidrocarburi . Produsul (SPILL SORB) este o substanță naturală , asemănătoare tutunului , care după ce se îmbibă cu hidrocarburi , rezultă un deșeu nepericulos , care poate fi gestionat ca atare .

În ceea ce privesc substanțele organice , s-a recomandat ca după ultima habă de stocare , să fie montate filtre cu cărbune activ .

După montarea acestora (în final fiind montate trei) , au fost prelevate două probe de apă din ultima habă și după fiecare instalație de filtrare după **devulcanizarea cauciucului cu diferite adaosuri în rețetă (păcură , ulei uzat)** , rezultatele fiind prezentate în tabelul următor :

Tabel nr. VI 16 - analize substanță organică după fiecare instalație de filtrare :

Nr. Crt.	Indicator de calitate	UM	Prelevări			
			Haba nr. 7	Filtrul nr. 1	Filtrul nr. 2	Filtrul nr. 3
1	CCOCr	mg/l	890	578,5	306	112,4
2	CCOCr	mg/l	834	567	263	102

Se constată încadrarea indicatorului de calitate CCOCr în cerințele NTPA 002/2005 și chiar ale NTPA 001/2005 .

Concluzii

După toate investigațiile realizate , se poate afirma că instalația de epurare este conformă cu cerințele NTPA 002/2005 , astfel încât efluentul instalației de spălare gaze reziduale rezultate de la regenerarea cauciucului , să poată fi evacuat în canalizarea municipală .

În acest sens , se recomandă monitorizarea indicatorilor de calitate luați în calcul pentru analiză , înainte de fiecare evacuare , ținând cont de faptul că aceasta se realizează cu intermitență .

VII. MODELAREA MATEMATICĂ A DISPERSIEI POLUANȚILOR EMIȘI ÎN ATMOSFERĂ DE SURSELE STAȚIONARE AFERENTE CENTRALEI TERMICE ȘI SECȚIEI CAUCIUC REGENERAT

VII.1. Descrierea modelului ales

Modelul CLIMATOLOGIC Martin și Tikvart, este un model pentru estimarea concentrațiilor de poluant pe termen lung de mediere pentru surse continue punctiforme sau de suprafață. Baza fizică fundamentală a modelului este presupunerea că distribuția spațială a concentrațiilor este dată de formula gaussiană a penei.

Concentrația medie C_A într-un receptor aflat la distanța ρ de o sursă de suprafață și la înălțimea z este de sol este dată de relația:

$$\bar{C}_A = \frac{16}{\pi} \int_0^{\infty} \left[\sum_{k=1}^{16} q_k(\rho) \sum_{l=1}^8 \sum_{m=1}^7 \Phi(k,l,m) S(\rho, z; u_l, P_m) \right] d\rho$$

unde: k = indice pentru sectorul direcției vântului;

$q_k(\rho) = \int Q(\rho, \theta) d\theta$ pentru sectorul k ;

$Q(\rho, \theta)$ = emisia în unitatea de timp a sursei de suprafață;

ρ = distanța de receptor pentru o sursă de suprafață infimezimală;

θ = unghiul în coordonate polare centrat pe receptor;

l = indice pentru clasa de viteză a vântului;

m = indice pentru clasa de stabilitate;

$\Phi(k,l,m)$ = funcția de frecvență a stărilor meteorologice;

$S(\rho, z; U_l, P_m)$ = funcția care definește dispersia;

z = înălțimea receptorului deasupra solului;

u_l = viteza vântului reprezentativă;

P_m = clasa de stabilitate.

Pentru surse punctiforme, concentrația medie C_P datorită a "n" surse, este dată de relația:

$$\bar{C}_P = \frac{16}{2\pi} \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^8 \sum_{m=1}^7 \frac{\Phi(k_n, l, m) G_n S(\rho_n, z; u_l, P_m)}{\rho_n}$$

unde: k_n = sectorul de vânt pentru a n-a sursă;

G_n = emisia pentru sursa n;

ρ_n = distanța de receptor a sursei n.

Dacă receptorul este la sol (nivel respirator), atunci $z=0$ și forma funcției $S(\rho, z; u_1, P_m)$ va fi:

$$S(\rho, 0; u_1, P_m) = \frac{2}{\sqrt{2\pi} u_1 \sigma_z(\rho)} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{h + \Delta h}{\sigma_z(\rho)}\right)^2\right) \exp\left(-\frac{0.692 \rho}{u_1 T_{1/2}}\right)$$

dacă $\sigma_z(\rho) < 0,8 L$

și

$$S(\rho, 0; u_1, P_m) = \frac{1}{u_1 L} \exp\left(-\frac{0.692 \rho}{u_1 T_{1/2}}\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{h + \Delta h}{\sigma_z(\rho)}\right)^2\right)$$

dacă $\sigma_z(\rho) > 0,8 L$

unde: $\sigma_z(\rho)$ = funcție de dispersie verticală;

h = înălțimea sursei;

Δh = supraînălțarea penei de poluant, calculată cu relațiile lui Briggs;

L = înălțimea de amestec;

$T_{1/2}$ = timpul de înjumătățire a poluantului.

Posibilitatea dispariției poluantului prin procese fizice sau chimice este dată de expresia:

$$\exp(-0,692\rho/u_1 T_{1/2})$$

Concentrația totală pentru o perioadă de mediere este suma concentrațiilor datorate tuturor surselor pentru acea perioadă.

Datele de intrare cuprind informații privind:

- grila de calcul;
- datele de emisie;
- parametrii meteorologici.

Grila de calcul - Modelul permite calculul concentrației medii a poluantului în orice punct aflat la anumite distanțe de sursa/surse, prin luarea în considerare a contribuției tuturor surselor. Ca urmare, este posibil să se calculeze concentrațiile pe o arie în jurul sursei. În acest scop, se

limitează aria de interes, iar pe suprafața ei se fixează o grilă, de regulă pătratică, ale cărei noduri constituie receptorii. Numărul de noduri și pasul grilei se aleg în funcție de caracteristicile sursei, ale ariei de interes și ale problematicei la care trebuie să se răspundă. Grila va avea o origine și un sistem de coordonate cu axa O_x spre est și axa O_y spre nord, în funcție de care se stabilesc coordonatele surselor și ale nodurilor.

Datele de emisie cuprind caracteristicile surselor: concentrațiile noxelor evacuate, înălțime geometrică, diametrul sau suprafața de emisie, viteza și temperatura de evacuare a poluanților.

Parametrii meteorologici se introduc sub forma funcției de frecvență $F(k,l,m)$ a tripletului direcția vântului, clasa de viteză a vântului și clasa de stabilitate, stabilită pe șiruri lungi de date (plurianuale). De exemplu, dacă se lucrează pe 16 sectoare de vânt, 8 clase de viteză și 7 clase de stabilitate, tabelul de valori ale funcției de frecvență cuprinde 896 de intrări.

VII.2. Caracterizarea climatologică și de dispersie

O masă de poluanți evacuată în atmosferă este supusă unui proces de dispersie care determină scăderea concentrației de poluanți pe măsură depărtării de sursă. Dispersia poluanților depinde de o serie de factori care acționează simultan :

- factorii ce caracterizează sursa de emisii, respectiv: înălțimea fizică a coșului de evacuare, diametrul la vârf al acestuia, viteza și temperatura de evacuare a gazelor, cantitatea de poluant evacuată în unitatea de timp și proprietățile fizico - chimice ale poluantului;
- factorii care caracterizează sediul aerian în care are loc emisia și care determină împrăștierea orizontală și verticală a poluanților (factorii meteorologici);
- factorii care caracterizează zona în care are loc emisia (orografia și rugozitatea terenului).

Diversele zone au posibilități diferite de dispersie, astfel încât aceeași cantitate de noxe evacuată în atmosferă în condiții similare are ca rezultat atingerea unor concentrații la sol diferite de la o zonă la alta, în funcție de caracteristicile atmosferice și orografice ale zonei respective.

Cunoașterea proporției în care se realizează într-o zonă dată acele caracteristici atmosferice care frânează sau favorizează difuzia poluanților permite estimarea posibilităților de dispersie precum și determinarea calitativă și cantitativă a concentrațiilor de poluanți. Realizarea unor emisii sub nivelul normelor de protecție a mediului este posibilă , cunoscându-se căile și mijloacele adecvate de evitare a formării noxelor sau de epurare a gazelor nocive [72] .

Dintre factorii meteorologici care determină dispersia poluanților, hotărâtori sunt vântul, caracterizat prin direcție și viteză și stratificarea termică a atmosferei.

Direcția vântului este elementul care determină direcția de deplasare a masei de poluant. Concentrația poluanților este maximă pe axa vântului și descrește odată cu depărtarea de ea.

Difuzia poluanților nu are loc imediat ce aceștia părăsesc coșul. Datorită vitezei proprii de ieșire a jetului de gaze, a diferenței de temperatură dintre cea de evacuare a gazului și cea a mediului, pana de poluant își va continua mișcarea ascendentă până își pierde viteza inițială, iar temperatura sa o egalează pe cea a mediului. Înălțimea fizică a coșului plus supraînălțimea penei de poluanți datorită efectelor termice și dinamice constituie înălțimea efectivă a coșului.

Viteza vântului determină valoarea concentrației de poluant atât direct cât și prin intermediul înălțimii efective a penei de poluant. Valoarea concentrației la nivelul solului este, în anumite limite, invers proporțională cu valoarea vitezei vântului. În același timp, o creștere a vitezei vântului are ca efect o scădere a înălțimii efective a penei de poluant și în consecință o creștere a concentrației. Astfel, există o valoare critică a vitezei vântului specifică fiecărei surse de poluare, pentru care se obține cea mai mare concentrație de poluant.

Județul Gorj este situat într-o zonă de climă continentală caracterizată, în general, prin ierni reci, întrerupte uneori de invaziile de aer cald dinspre Marea Mediterană, care provoacă dezghețul și topirea stratului de zapadă.

Radiația solară este mai mare de 120 kcal/cm²/an.

Temperatura medie plurianuală a aerului este de 10,2°C, cu valori medii lineare cuprinse între -2,5°C în ianuarie și +21,6°C în iulie, încadrând zona printre cele cu valori aproximativ egale cu media pe țară.

Temperatura maximă absolută dintr-un șir de 50 de ani de observație este de +40,6 °C.

Temperaturi maxime absolute mai mari de 30°C (zile caniculare) apar în intervalul mai-septembrie. În lunile de iarnă, temperaturile maxime absolute sunt cuprinse între 14,5°C și 19,3°C.

Temperatura minimă absolută înregistrată în ultimii 50 de ani a avut valoarea de 31°C. Valori ale temperaturii minime absolute mai mari de 0°C s-au înregistrat în intervalul mai-august, cea mai mare temperatură minimă absolută fiind de 8,7°C.

Ecartul maxim de temperatură este de aproximativ 70 °C.

În zona municipiului Târgu-Jiu numărul zilelor cu îngheț (temperaturi minime mai mici sau egale cu 0°C) este de 99,6 zile. Cele mai numeroase zile cu îngheț apar în ianuarie (în medie 27,5 zile) și în februarie (în medie 21,1 zile).

Precipitațiile atmosferice prezintă variații relativ mari de la un an la altul și, în cadrul aceluiași an, de la o lună la alta.

Media plurianuală a cantității de precipitații este de 753 l/mp. Cele mai mari cantități cad în luna iunie (o medie de 88,4 l/mp), iar cele mai mici în martie (o medie de 47,7 l/mp).

Cea mai mare parte a precipitațiilor cad în semestrul cald, foarte frecvent sub formă de averse.

Durata medie anuală a stratului de zăpadă este 47,5 zile. Grosimile medii decadale ale stratului de zăpadă în lunile ianuarie-februarie oscilează între 7,2-14,8 cm.

Factorii meteorologici care caracterizează atât clima zonei analizate cât și condițiile de dispersie a poluanților din zona respectivă sunt vântul (ca direcție și viteză) și stratificarea aerului.

Zona analizată este caracterizată de viteze mici ale vântului, astfel în 82% din cazuri, viteza vântului este mai mică de 2m/s. Frecvența vântului moderat (viteze cuprinse între 3-6 m/s) este de 11%, iar a vântului relativ puternic este de 7%. Situațiile de calm atmosferic (viteze ale vântului mai mici de 1m/s) apar cu o frecvență de 53,2%, deosebit de mare în condițiile de adăpostire a municipiului Târgu-Jiu.

Pe direcții de vânt, vitezele medii sunt, cu excepția celor din sectorul estic, mai mici de 3m/s. Direcția N-NE este însoțită de cele mai mari viteze de vânt : 3,2 m/s, iar direcția NV este însoțită de cele mai mici viteze ale vântului : 1,1 m/s.

Direcțiile predominante ale vântului sunt cele din sectorul N și NE, cu frecvențe de apariție 30% și respectiv 22%, urmate de cele din sectorul S-SSV-SV, cu frecvența anuală de 13,4%.

Stratificarea aerului este predominant neutră cu o frecvență anuală de 30,5%, urmată de stratificare stabilă (28,9%) și stratificare puțin stabilă (11,85).

Cele mai slabe condiții de difuzie a poluanților, în special pentru sursele joase sau pentru evacuări necontrolate la nivelul solului, apar în cazurile în care stratificarea aerului este stabilă și foarte stabilă, iar vântul are o viteză egală sau mai mică de 1m/s. În zona municipiului Târgu-Jiu, frecvența unor astfel de cazuri este de 76%, mult mai mare decât în alte zone ale țării.

În vederea calculului de dispersie în atmosferă a emisiilor produse de sursele staționare s-a ținut cont de:

- condițiile climatice specifice zonei;
- nivelul emisiilor caracterizat prin parametrii fizici ai efluentului gazos (viteza și temperatura la gura de evacuare), debitul volumetric și debitul masic al fiecărui poluant. S-a considerat

situația cea mai nefavorabilă pentru unitate și anume situația în care toate sursele emit simultan și continuu.

- parametrii geometrici ai surselor (înălțime coș și secțiunea la vârful coșului de dispersie).

Mărimile necesare modelării dispersiei sunt centralizate în tabelul nr. VII 1 .

Se precizează că debitul masic Q_m , în mg/s introdus în calculul dispersiei s-a calculat cu relația:

$$Q_m = Q_{VN} (C_{noxa} + \mu_{rel.noxa})$$

în care:

Q_m - debit masic, în mg/s;

Q_{VN} - debit volumetric, în condiții normale ($0^{\circ}C$ și 1013 mbari), în Nmc/s

C_{noxa} - valoarea concentrației medii a noxei în mg/N mc;

$\mu_{rel.noxa}$ - eroarea relativă a măsurătorilor corectate cu factorul K.

Calculul concentrațiilor în atmosferă a fost făcut cu un model gaussian de dispersie, pe axa vântului, model care permite cunoașterea concentrațiilor la nivelul solului la diferite distanțe de surse și pentru diferite situații meteorologice. Ecuația de calcul a dispersiei este:

$$C(X,Y) = [Q / (2\pi \times \sigma_Y \times \sigma_X \times U)] \times \exp(-0,5 \times Y^2 / \sigma_Y^2) \times \exp(-0,5 \times H^2 / \sigma_X^2)$$

în care:

$C(x,y)$ - concentrația de poluant în punctul x,y;

Q - debit masic;

H - înălțimea efectivă a sursei de poluare funcție de înălțimea coșului, diametrul la vârf al acestuia, viteza și temperatura de evacuare a gazelor, stratificarea aerului;

σ_X, σ_Y - parametrii de dispersie funcție de distanța sursa - receptor, stratificarea aerului în care are loc dispersia poluanților (urban-rural);

U - viteza vântului la înălțimea sursei.

Pentru calculul înălțimii efective ale surselor de poluare și pentru parametrii de dispersie s-au utilizat formulele elaborate de Briggs în 1982.

Pentru calcul s-a considerat o zonă de 2000 x 2000 m, cu pasul de 200m, unitatea fiind situată în zona hașurată.

Folosind modelul climatologic și de dispersie s-au calculat concentrațiile maxime pe diferite intervale de mediere , scurte/medii – 30 min/24 h pentru NO₂ , SO₂ , H₂S , NH₃ , acroleină) , respectiv lungi - anuale pentru NO₂ și SO₂ (tabelele nr. VII 2 – VII 9) .

Interpretarea rezultatelor

Analizând rezultatele modelării dispersiei din curbele de izoconcentrații (fig. VII 1 – VII 41) , se constată pentru toți poluanții analizați (NO₂ , SO₂ , H₂S , NH₃ , acroleină) concentrații care se situează cu mult sub Valorile Limită aferente diferiților timpi de mediere.

Tabel nr. VII 1**Parametrii fizici ai efluenților gazoși și parametrii geometrice ai surselor punctiforme de emisie de la centrala termică și regenerare cauciuc**

Sectia	Sursa	Dimensiuni, m		Aria, mp		Viteza, m/s		H, m	T, °C	Debit volumetric GE		
		PM	GE	PM	GE	PM	GE			mc/s	Nmc/s	Nmc/s 3% O ₂
Centrala termica	Coș dispersie	1,75x1,5	1,4	2,625	1,539	4,7	8,0	28	140	12,285000	8,120593	6,613772
Cauciuc regenerat	Coș evacuare (scruber; dupa perdea apa)	0,5		0,196		1,7		12	52	0,339513	0,285191	-
	Coș evacuare (scruber; inainte perdea apa)	0,3	0,5	0,0706	0,196	1,06	1,7	12	78	0,748890	0,058247	-

în care: PM - punctul în care s-au efectuat măsurări, GE - gura de evacuare în atmosferă iar H - înălțimea sursei de la nivelul solului.

Concentrații maxime pe diferite intervale de mediere

a. Intervale scurte/medii

Centrala termică

Tabel nr. VII 2

Poluant	Concentrația maximă			Observații
	C _{max} [μg/m ³]	Prag de alertă(PA) [μg/m ³]	Valoare limită (VL) = prag intervenție [μg/m ³]	
NO ₂	83.7	400	200	< VL; < PA

Tabel nr. VII 3 Cauciuc regenerat – Varianta 1 - Scruber inițial + ulei aromat

Poluant	Concentrația maximă			Observații
	C _{max} [μg/m ³]	Prag de alertă(PA) [μg/m ³]	Valoare limită (VL) = prag intervenție [μg/m ³]	
SO ₂	131.7	500	350	< VL; < PA
SO ₂	46.1	-	125**	< VL
H ₂ S	1.6	-	15*	< VL
H ₂ S	0.55	-	8**	< VL
NH ₃	6.3	-	300*	< VL
NH ₃	1.8	-	100**	< VL
Acroleina	5.4	-	30*	< VL
Acroleina	1.8	-	10**	< VL

* timp de mediere 30 de minute (STAS 12574/87)

** timp de mediere 24 de ore

Tabel nr. VII 4 Cauciuc regenerat – Varianta 2 - Scruber nemodernizat + pacura

Poluant	Concentrația maximă			Observații
	C _{max} [μg/m ³]	Prag de alertă(PA) [μg/m ³]	Valoare limită (VL) = prag intervenție [μg/m ³]	
SO ₂	135.2	500	350	< VL; < PA
SO ₂	46.2	-	125**	< VL
H ₂ S	1.8	-	15*	< VL
H ₂ S	0.65	-	8**	< VL
NH ₃	6.0	-	300*	< VL
NH ₃	2.3	-	100**	< VL
Acroleina	5.9	-	30*	< VL
Acroleina	1.97	-	10**	< VL

* timp de mediere 30 de minute (STAS 12574/87)

** timp de mediere 24 de ore

Tabel nr. VII 5 Cauciuc regenerat – Varianta 3 - Scruber modernizat + ulei aromat

Poluant	Concentrația maximă			Observații
	C _{max} [μg/m ³]	Prag de alertă(PA) [μg/m ³]	Valoare limită (VL) = prag intervenție [μg/m ³]	
SO ₂	97.3	500	350	< VL; < PA
SO ₂	32.2	-	125**	< VL
H ₂ S	0.92	-	15*	< VL
H ₂ S	0.3	-	8**	< VL
NH ₃	5.33	-	300*	< VL
NH ₃	1.76	-	100**	< VL
Acroleina	2.6	-	30*	< VL
Acroleina	0.86	-	10**	< VL

* timp de mediere 30 de minute (STAS 12574/87)

** timp de mediere 24 de ore

Tabel nr. VII 6 Cauciuc regenerat – Varianta 4 - Scruber modernizat + pacura

Poluant	Concentrația maximă			Observații
	C _{max} [μg/m ³]	Prag de alertă(PA) [μg/m ³]	Valoare limită (VL) =prag intervenție [μg/m ³]	
SO ₂	87.6	500	350	< VL; < PA
SO ₂	29.5	-	125**	< VL
H ₂ S	1.0	-	15*	< VL
H ₂ S	0.32	-	8**	< VL
NH ₃	5.41	-	300*	< VL
NH ₃	1.8	-	100**	< VL
Acroleina	2.18	-	30*	< VL
Acroleina	0.72	-	10**	< VL

* timp de mediere 30 de minute (STAS 12574/87)

** timp de mediere 24 de ore

Tabel nr. VII 7 Cauciuc regenerat – Varianta 5 - Scruber modernizat + ulei uzat

Poluant	Concentrația maximă			Observații
	C _{max} [μg/m ³]	Prag de alertă(PA) [μg/m ³]	Valoare limită (VL) =prag intervenție [μg/m ³]	
SO ₂	94.5	500	350	< VL; < PA
SO ₂	31.3	-	125**	< VL
H ₂ S	0.82	-	15*	< VL
H ₂ S	0.27	-	8**	< VL
NH ₃	6.31	-	300*	< VL
NH ₃	2.11	-	100**	< VL
Acroleina	2.84	-	30*	< VL
Acroleina	0.92	-	10**	< VL

* timp de mediere 30 de minute (STAS 12574/87)

** timp de mediere 24 de ore

b. Intervale lungi de mediere (an)**Centrala termica****Tabel nr. VII 8**

Poluant	Concentrația maximă			Observații
	C _{max} [μg/m ³]	Valoare limită (VL) pentru protecția vegetației [μg/m ³]	Valoare limită (VL) =prag intervenție [μg/m ³]	
NO ₂	8.2	30	40	< VL

Tabel nr. VII 9 Cauciuc regenerat – Poluant SO₂

Varianta	Concentrația maximă			Observații
	C _{max} [μg/m ³]	Valoare limită (VL) pentru protecția ecosistemelor [μg/m ³]	Valoare limită (VL) =prag intervenție [μg/m ³]	
1	5.6	20	-	< VL
2	5.8	-	-	< VL
3	4.17	-	-	-
4	3.75	-	-	< VL
5	4.0	-	-	-

Fig. VII 1
Centrala termică
Concentrații maxime orare ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NO_2

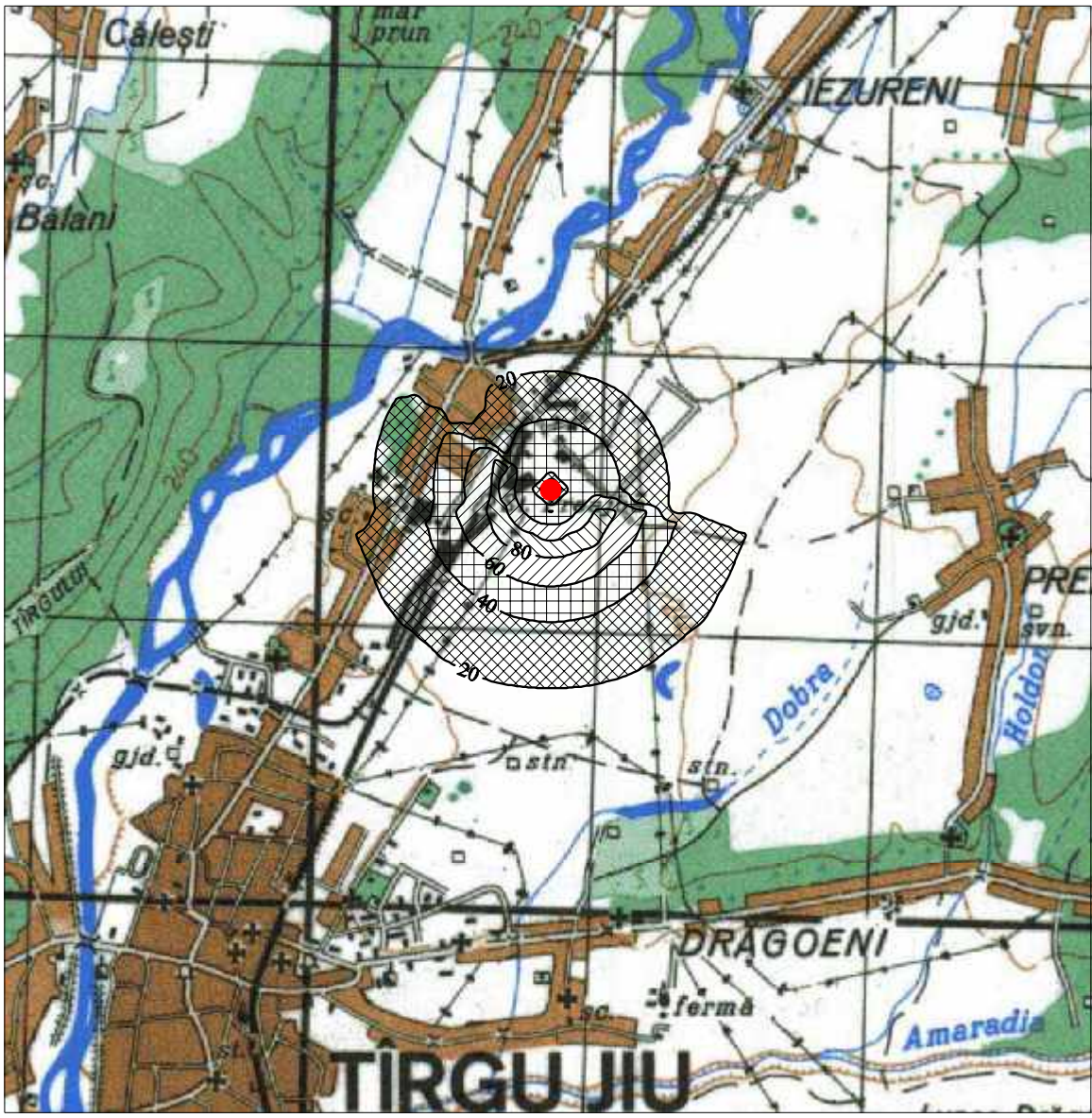


Fig. nr. VII 2
Centrala termică
Concentrații medii anuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NO_2

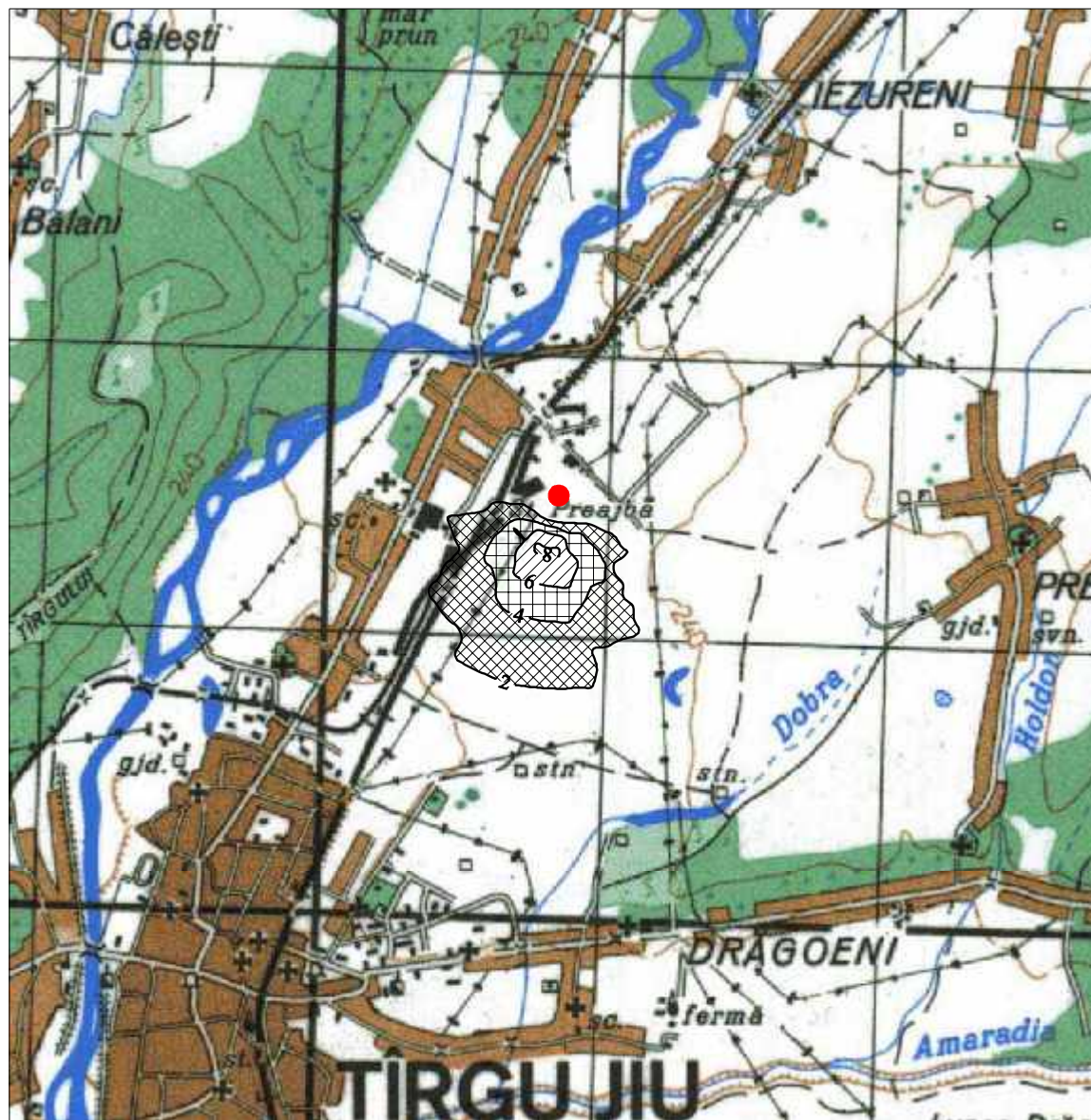


Fig. VII 3
Regenerare cauciuc
Scrubler inițial + ulei aromatic
Concentratii maxime orare ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

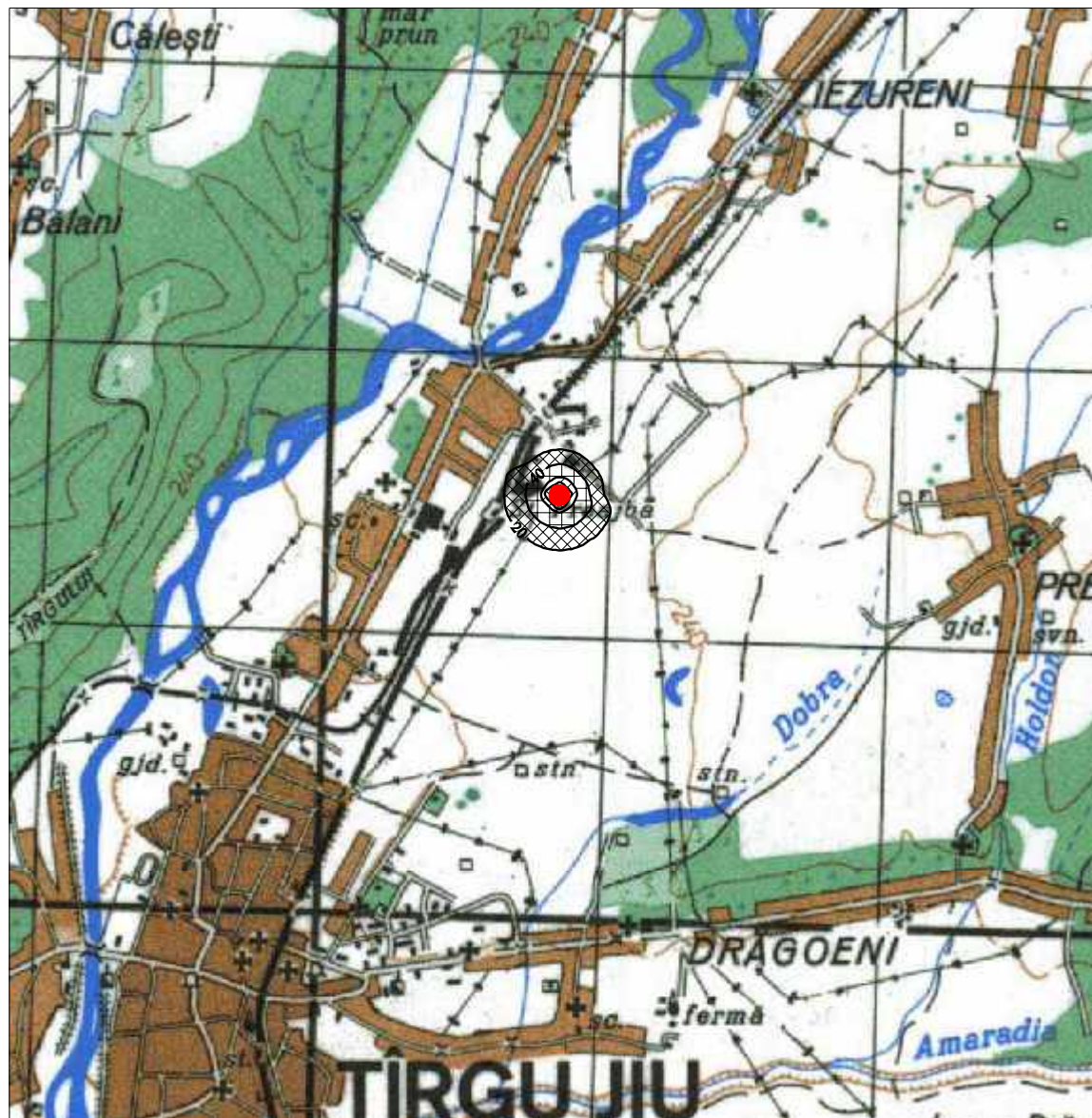


Fig. VII 4
Regenerare cauciuc
Scrubber inițial + ulei aromatic
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

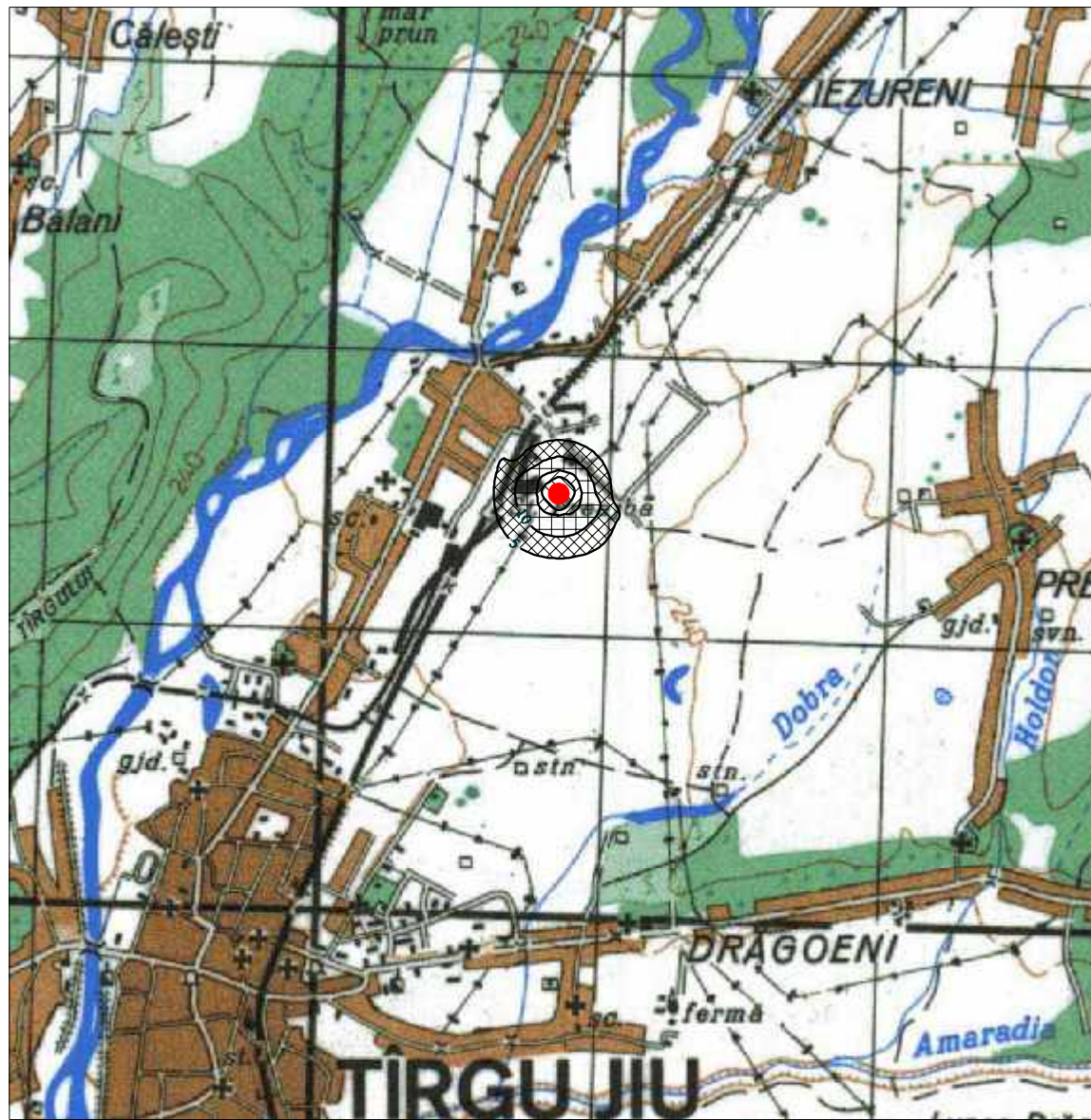


Fig. VII 5
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + ulei aromatic
Concentratii medii anuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 SO_2

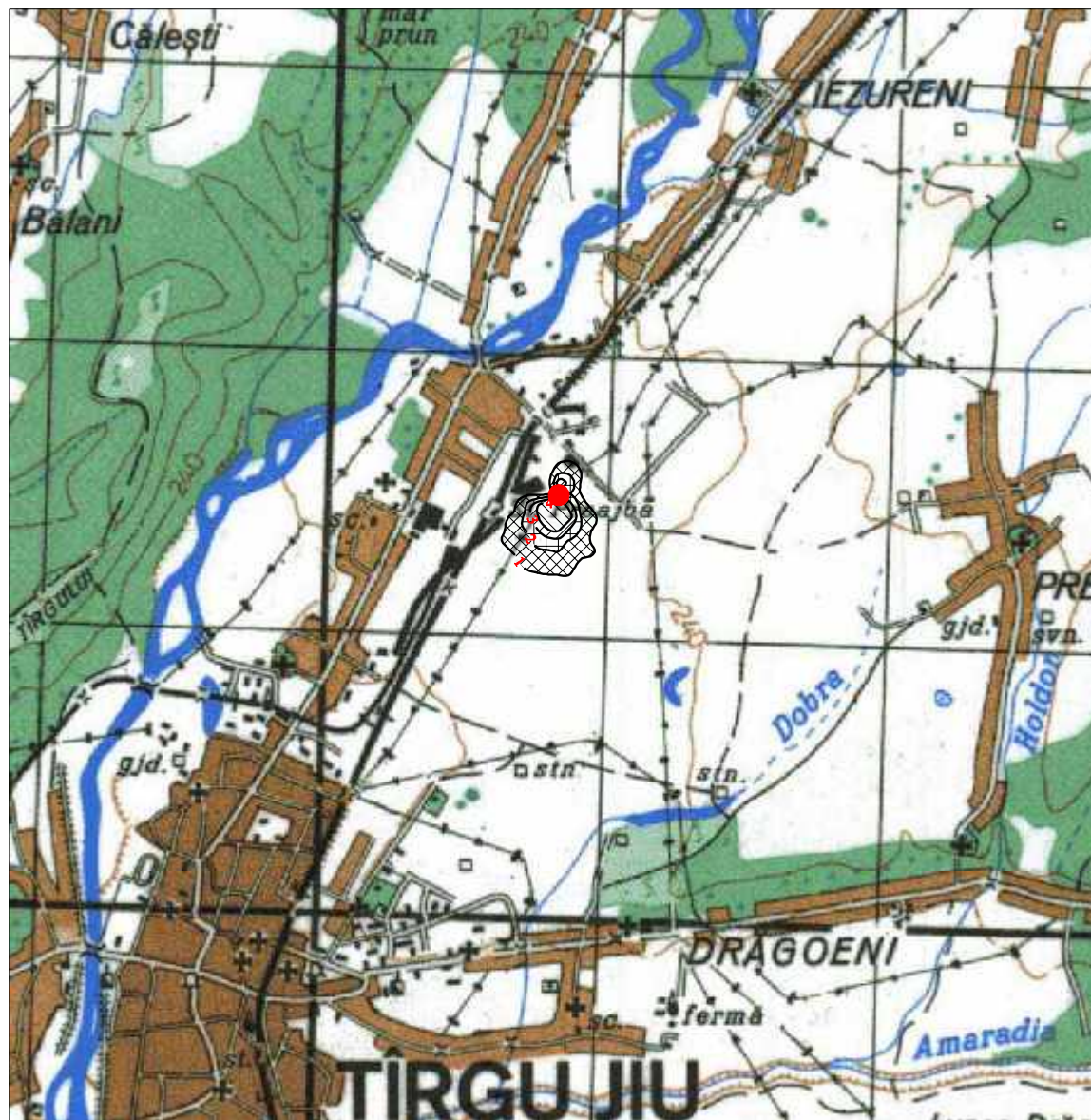


Fig. VII 6
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + ulei aromatic
Concentrații maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 H_2S

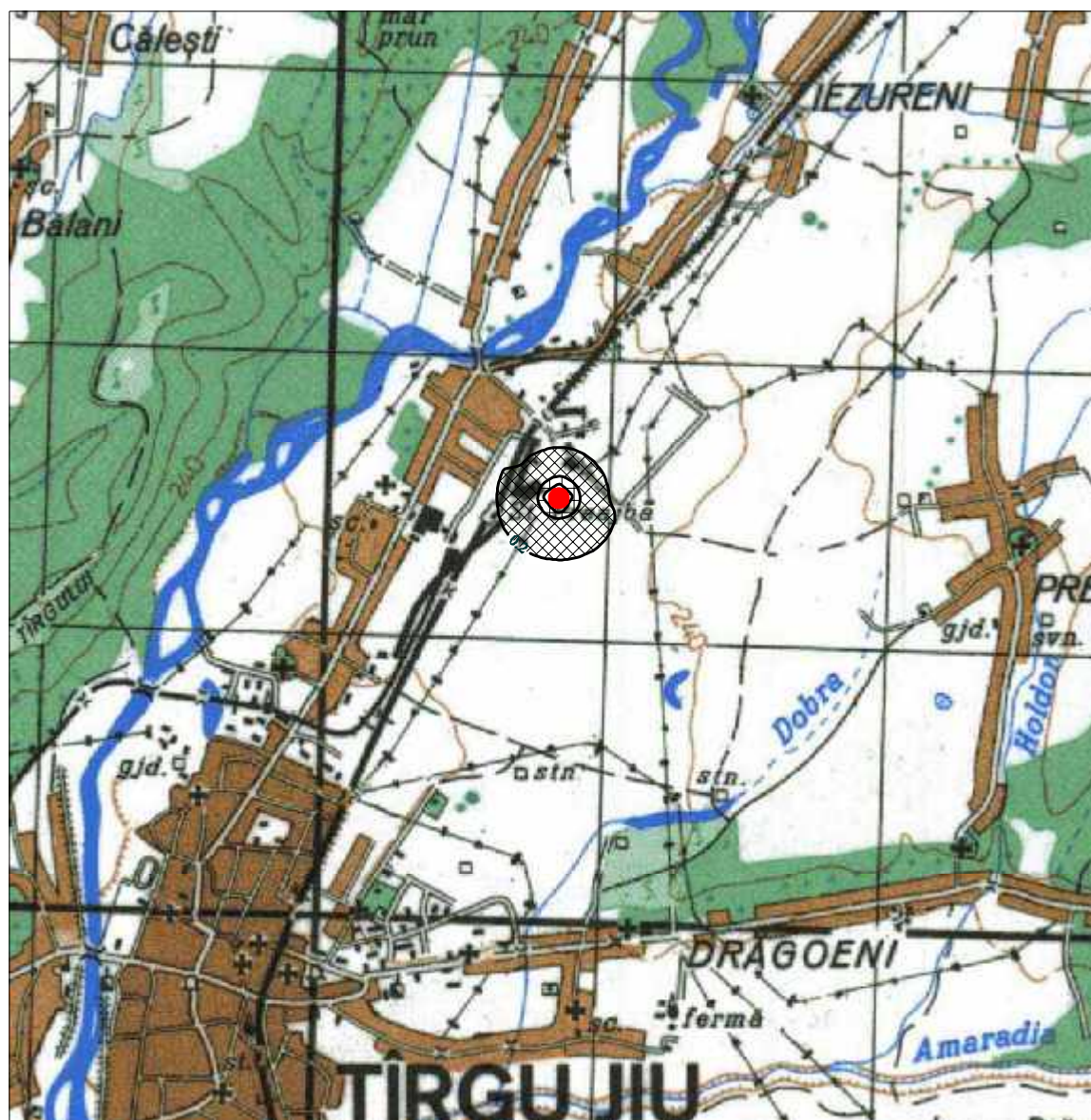


Fig. VII 7
Regenerare cauciuc
Scrubler inițial + ulei aromatic
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 H_2S

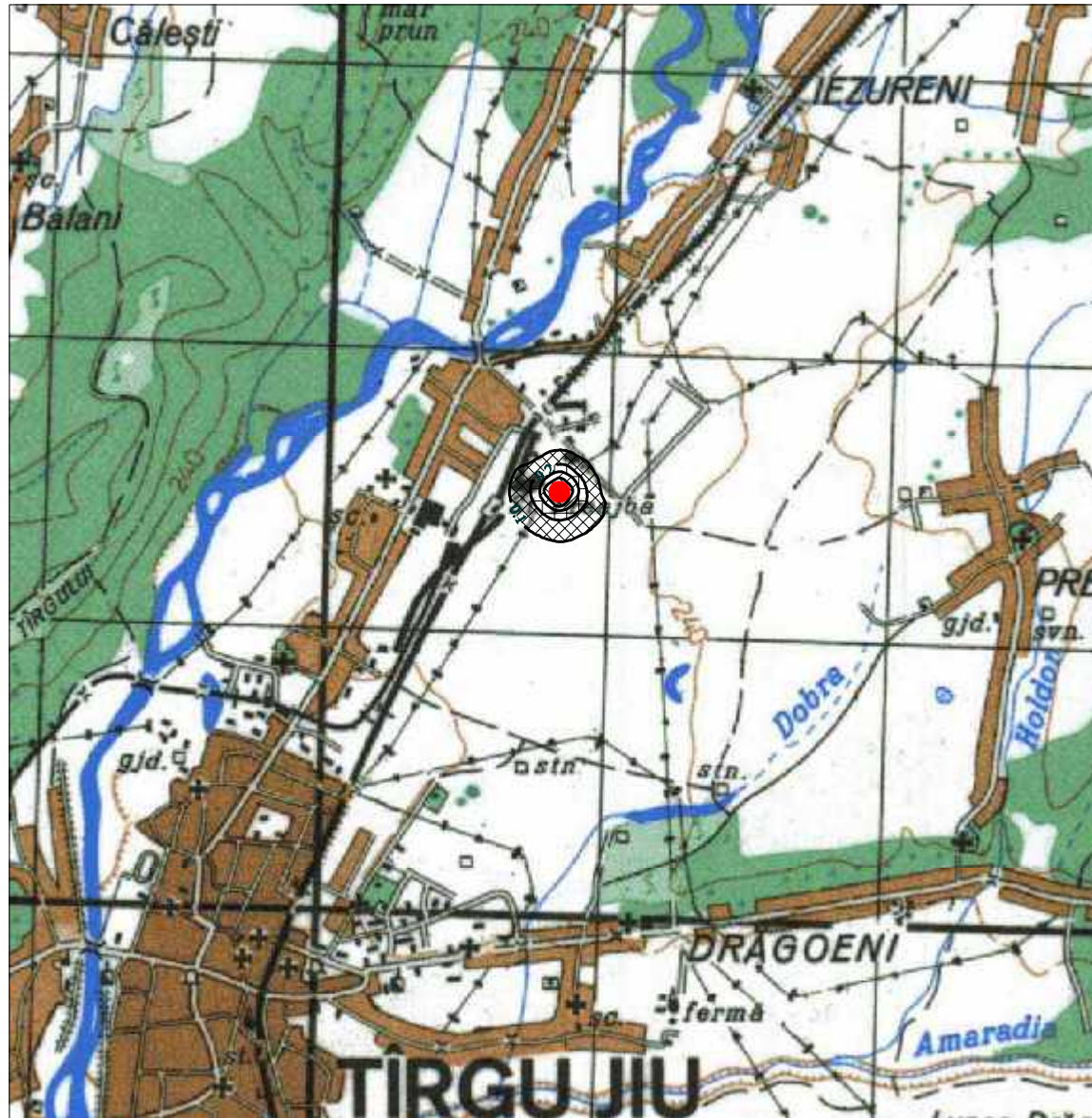


Fig. VII 8
Regenerare cauciuc
Scrubler inițial + ulei aromatic
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

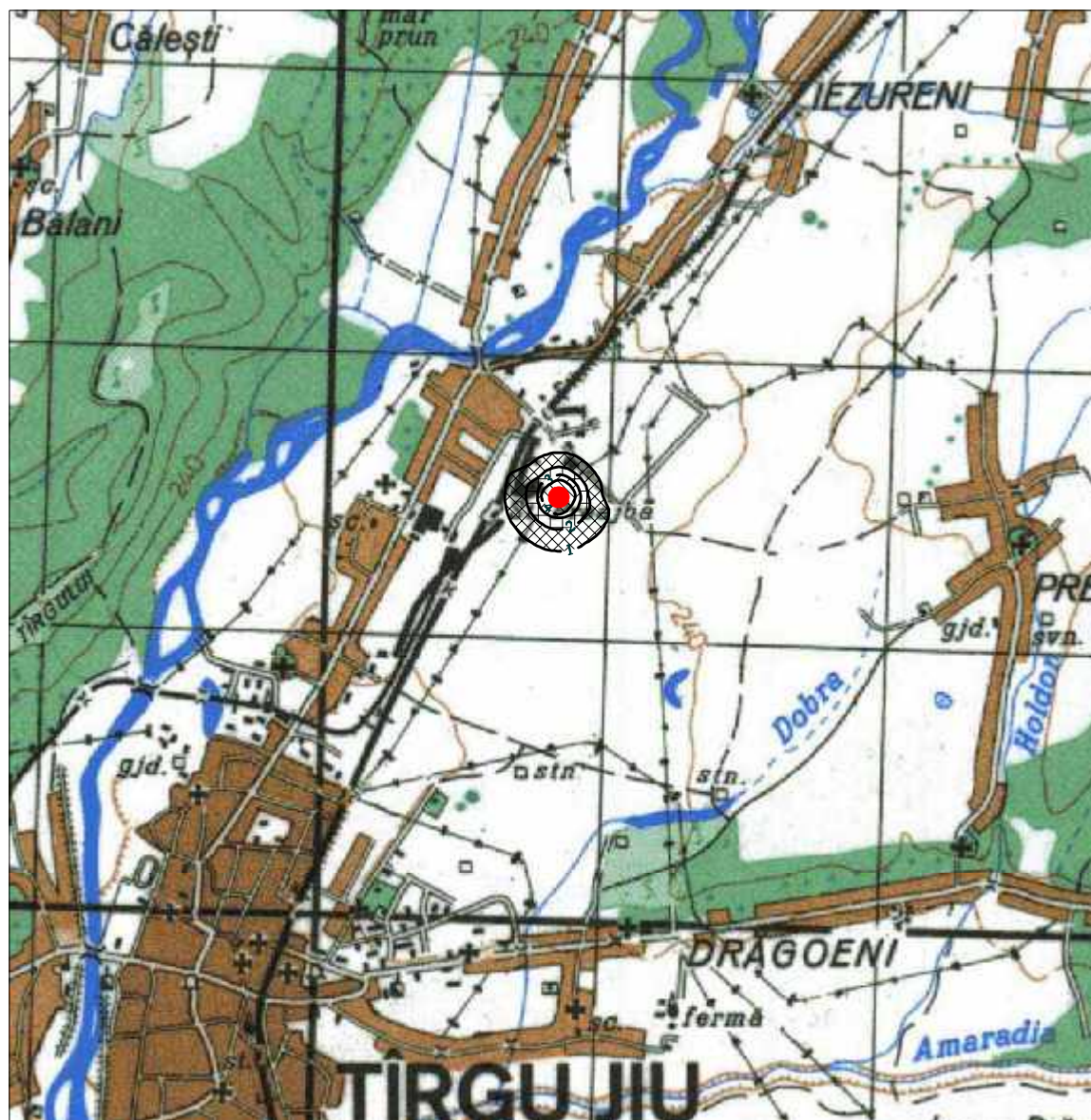


Fig. VII 9
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + ulei aromatic
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

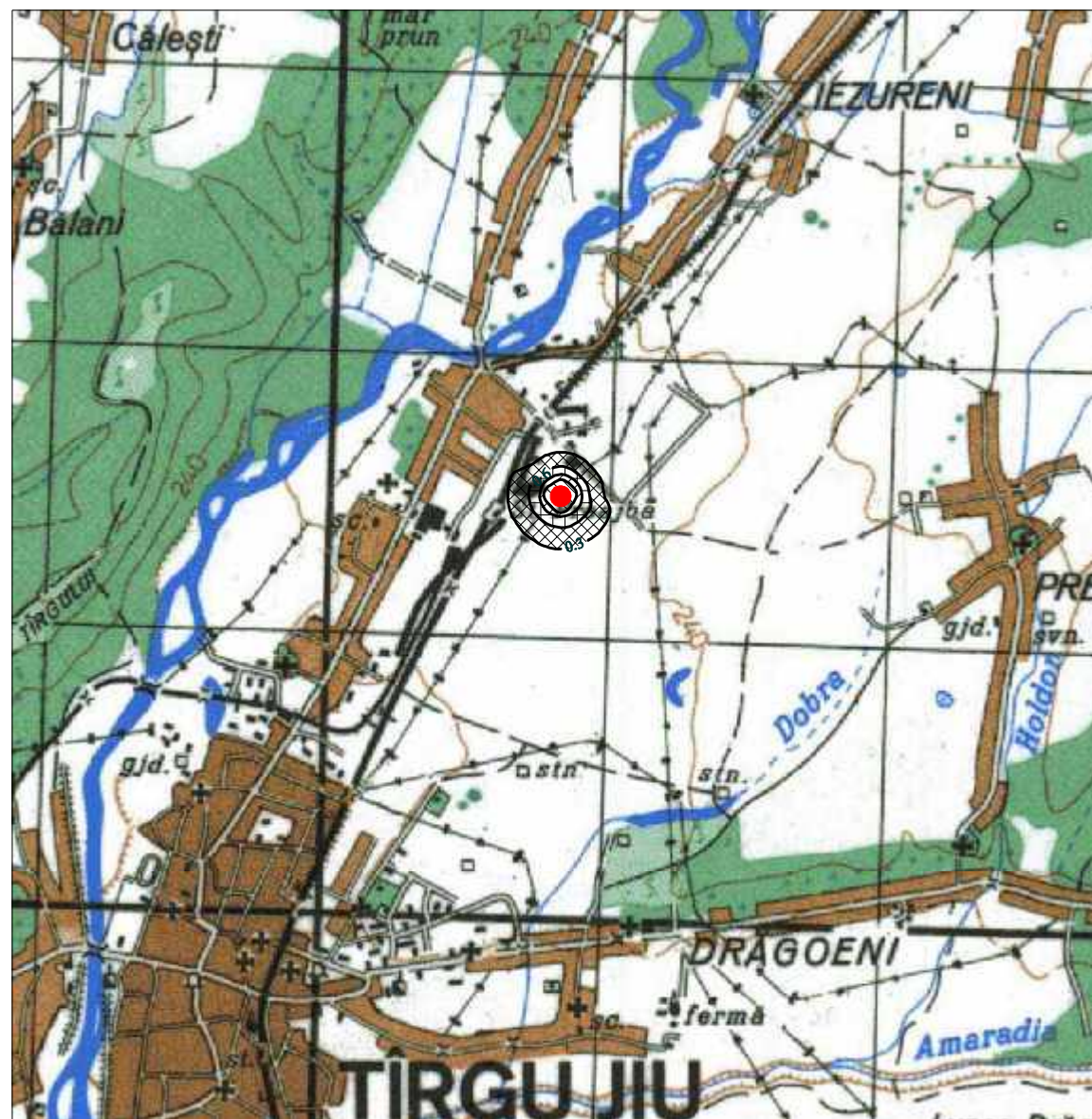


Fig. VII 10
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + ulei aromatic
Concentrații maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina

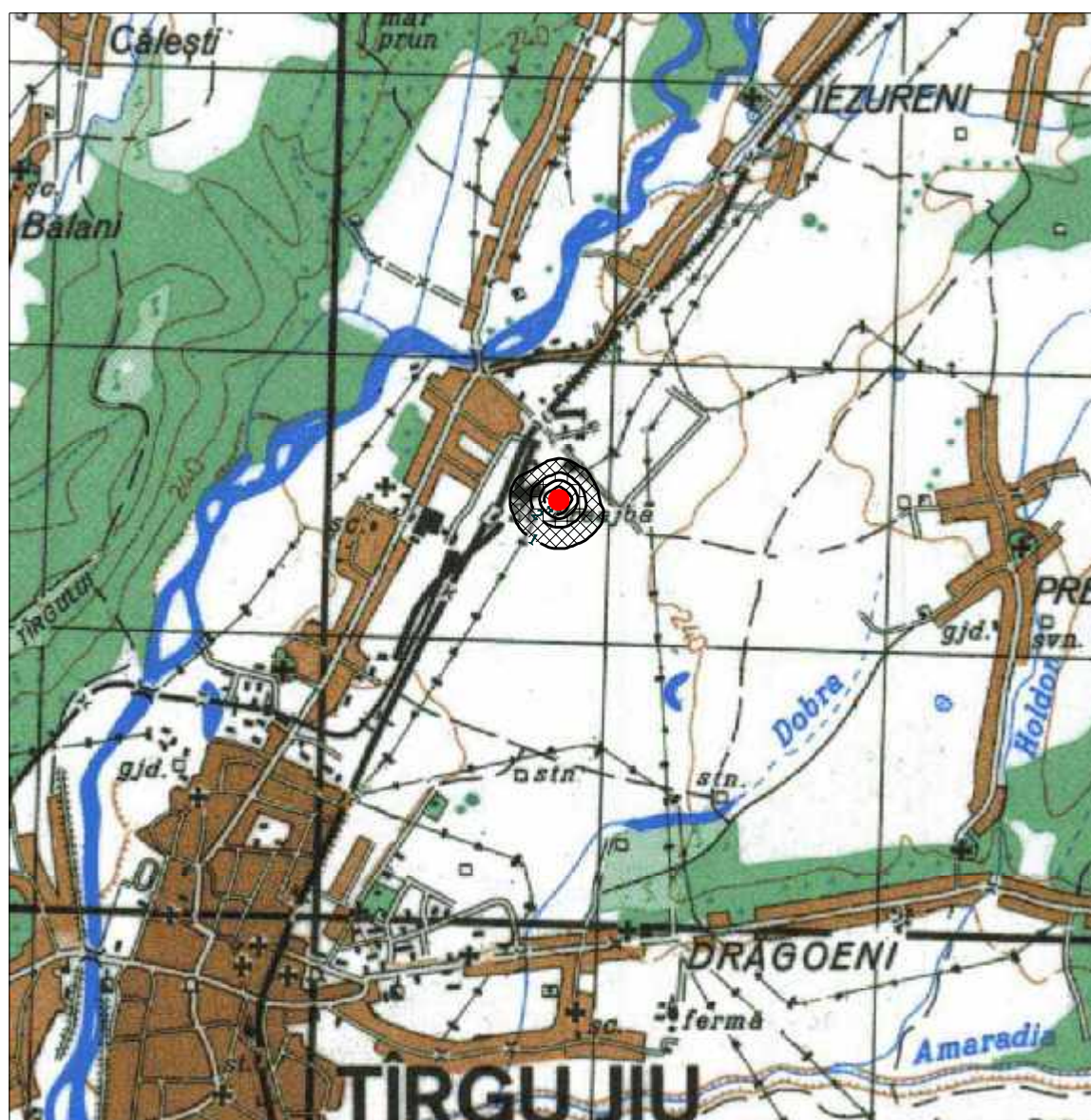


Fig. VII 11
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + ulei aromatic
Concentrații medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina

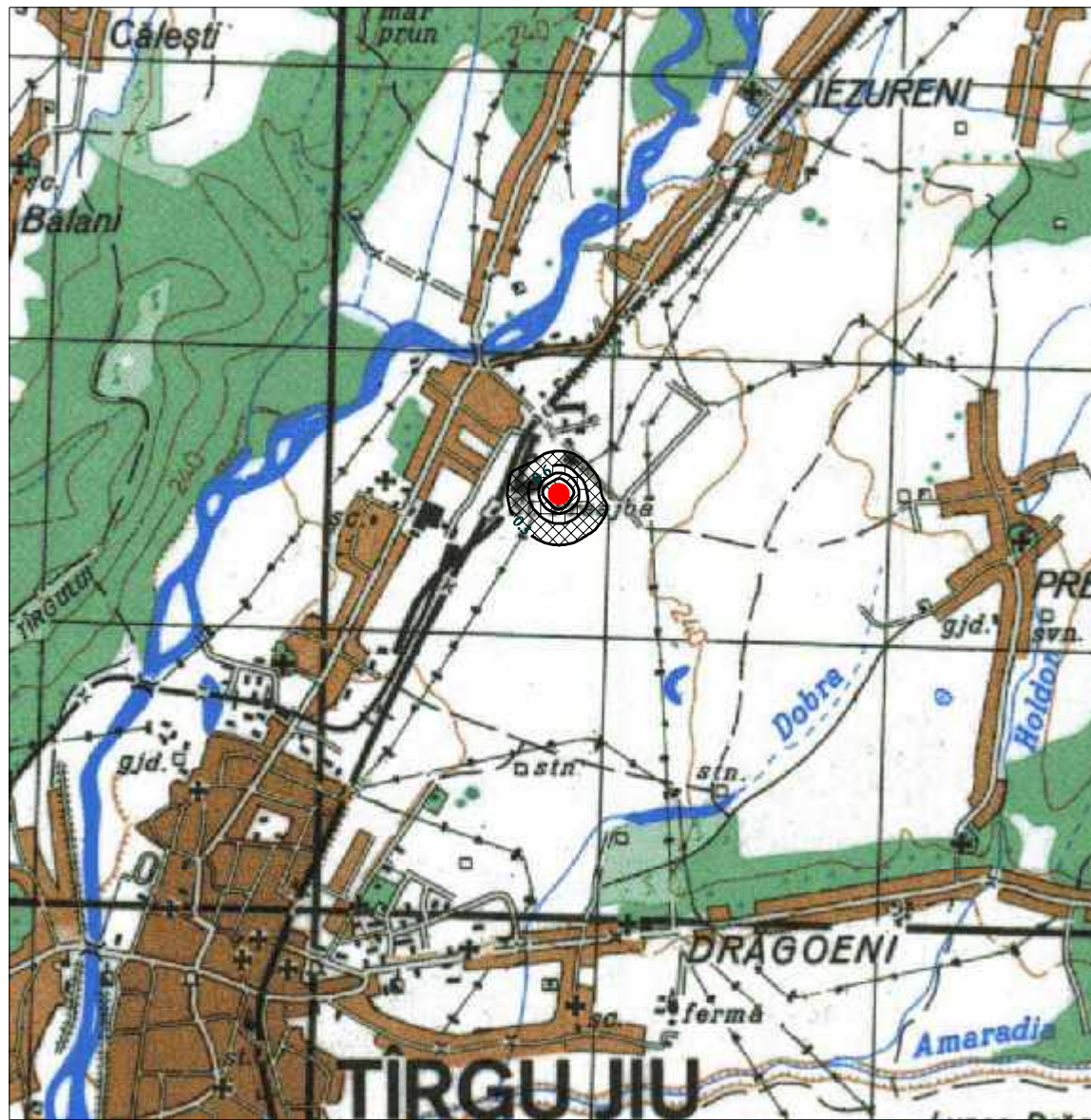


Fig. VII 12
Regenerare cauciuc
Scrubber inițial + păcură
Concentratii maxime orare ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 SO_2

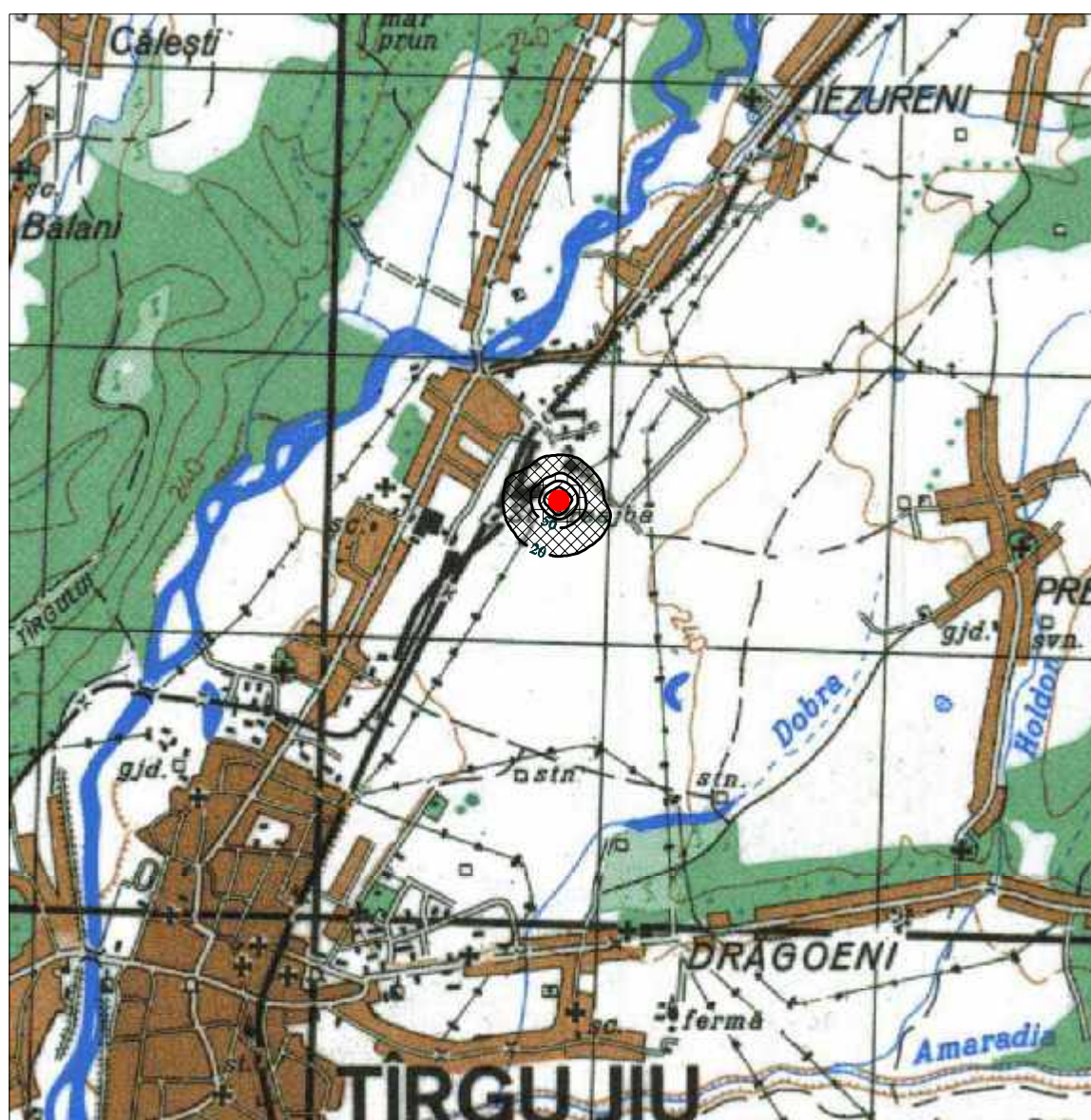


Fig. VII 13
Regenerare cauciuc
Scrubber inițial + păcură
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 SO_2

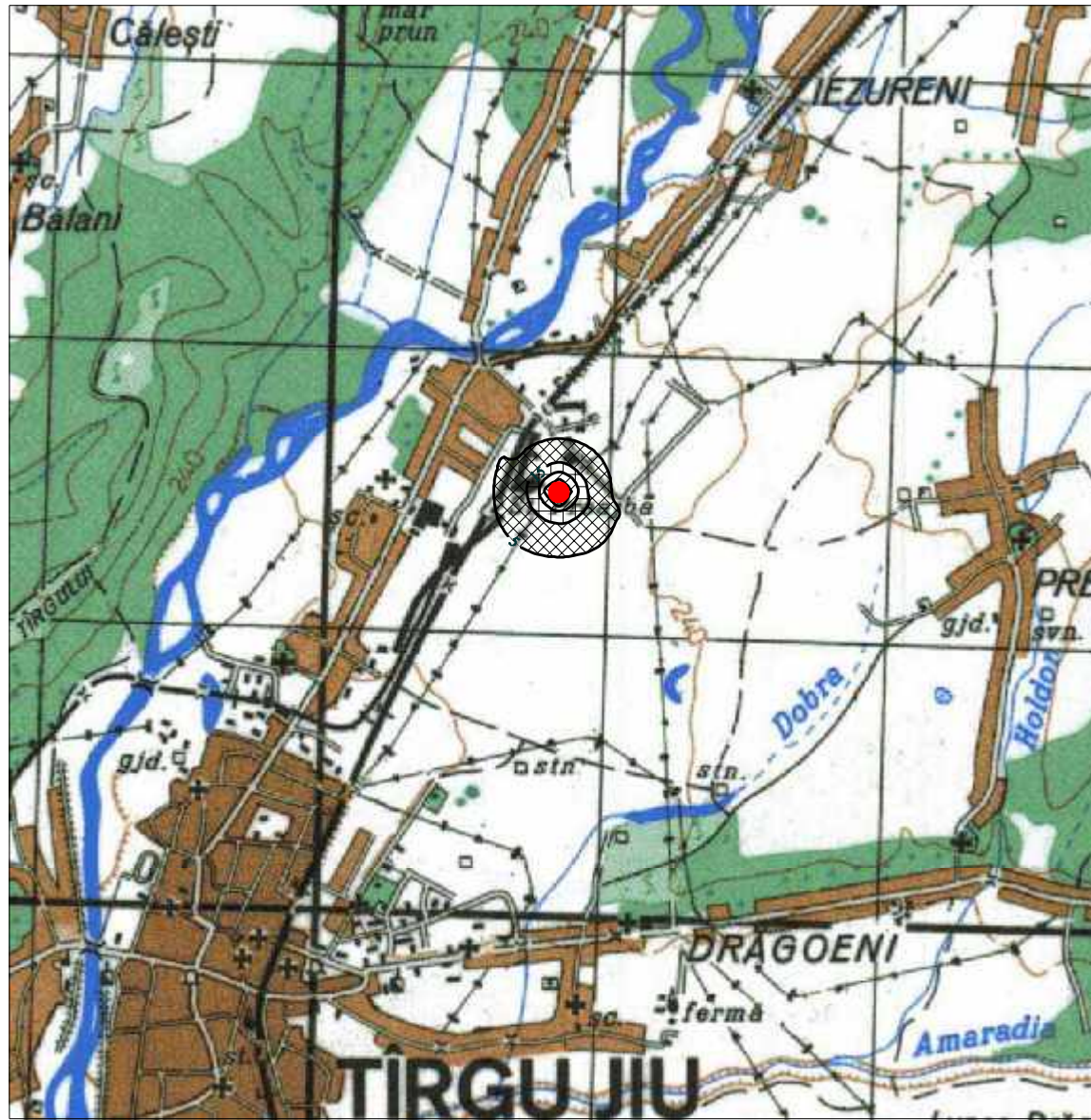


Fig. VII 14
Regenerare cauciuc
Scrubler inițial + păcură
Concentratii medii anuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

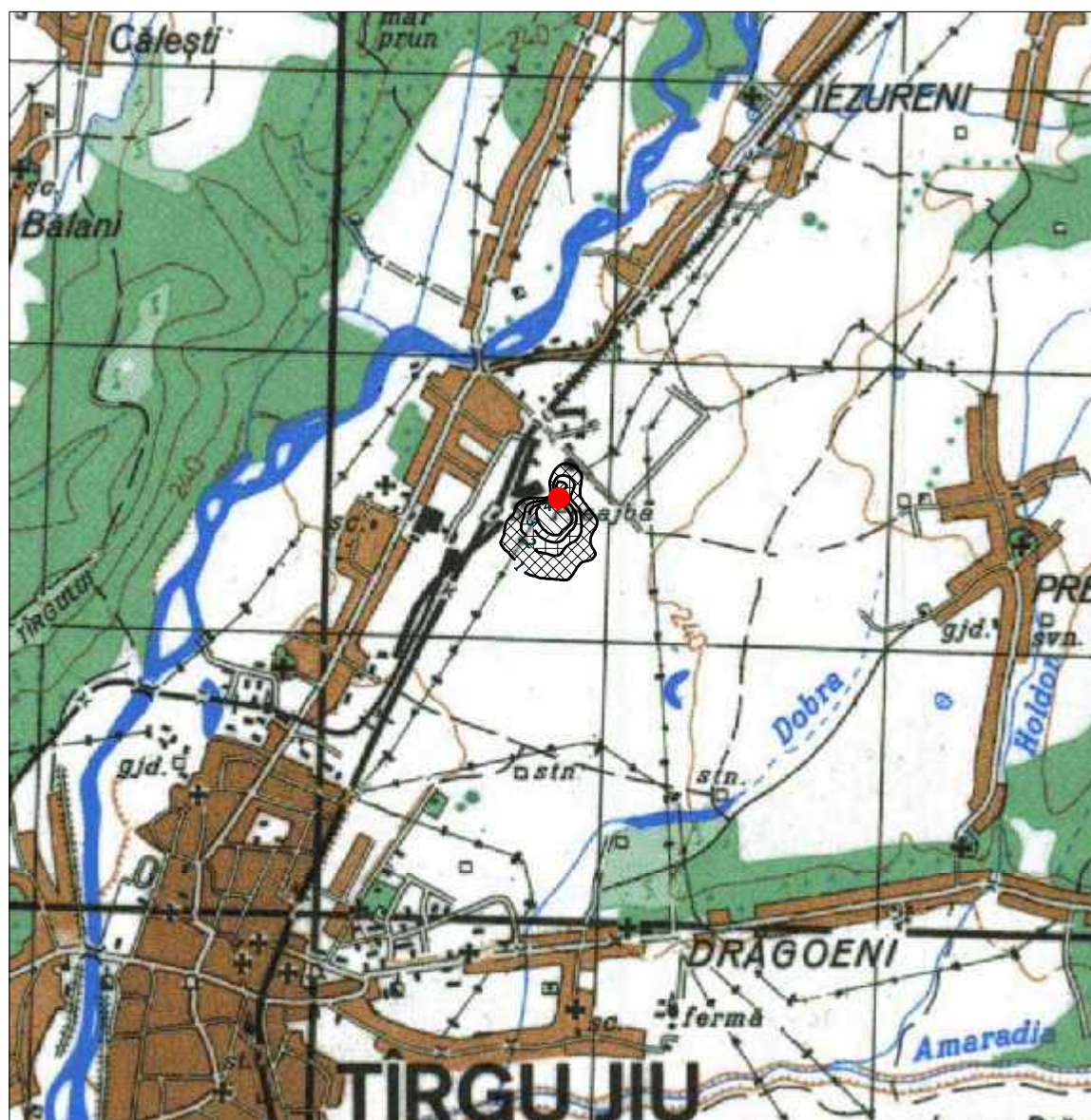


Fig. VII 15
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + păcură
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 H_2S

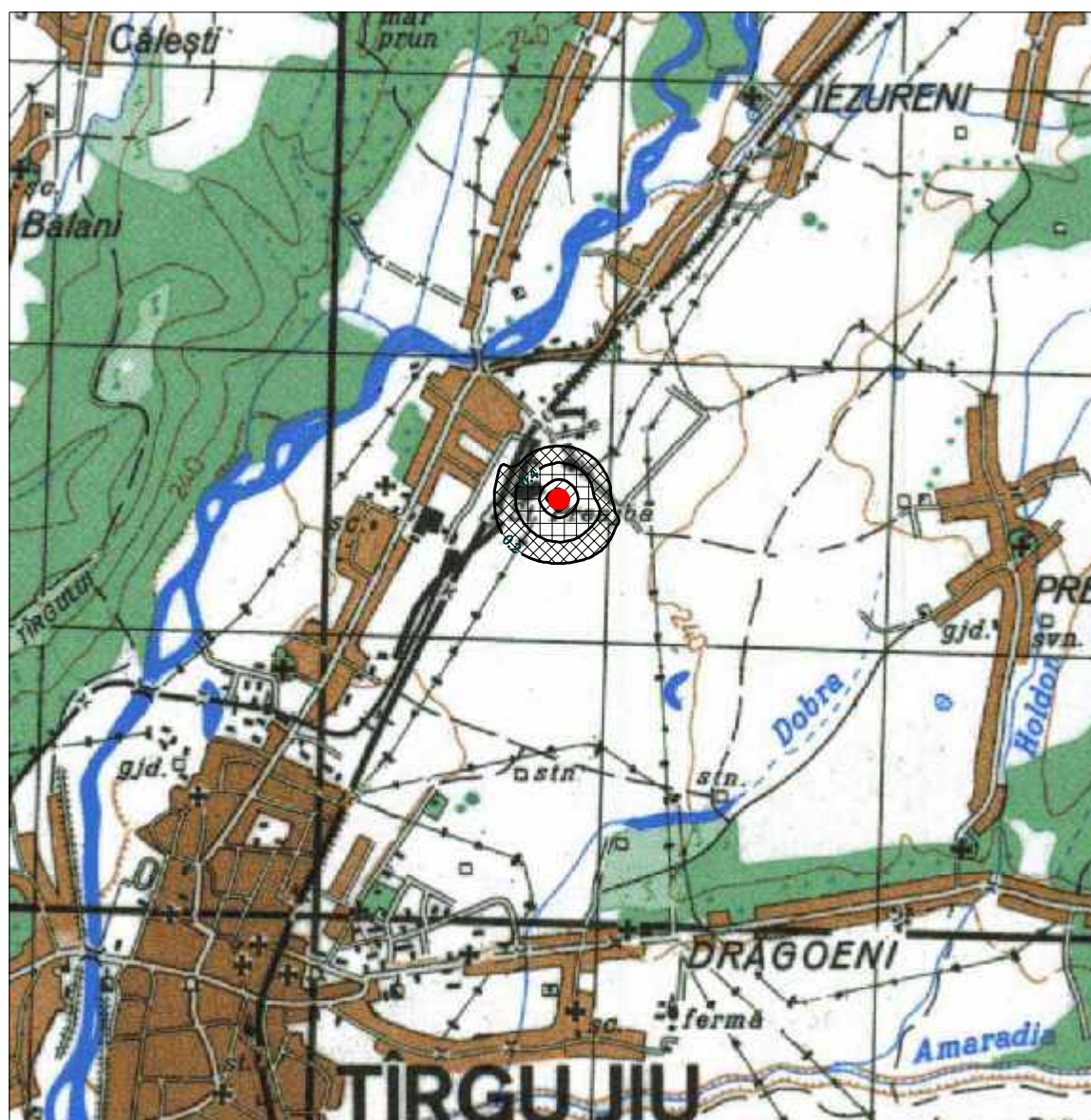


Fig. VII 16
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + păcură
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
H₂S

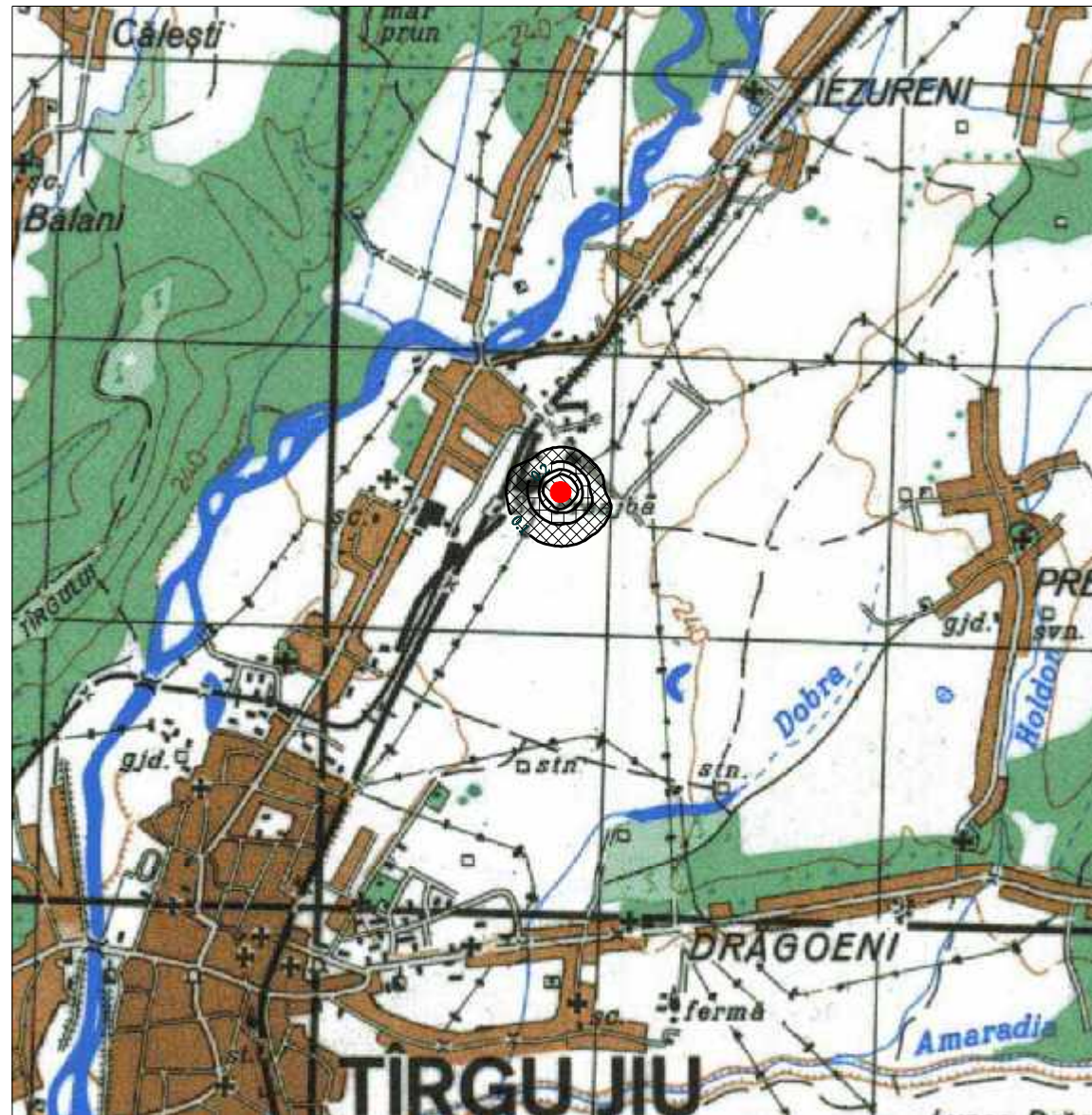


Fig. VII 17
Regenerare cauciuc
Scrubber inițial + păcură
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

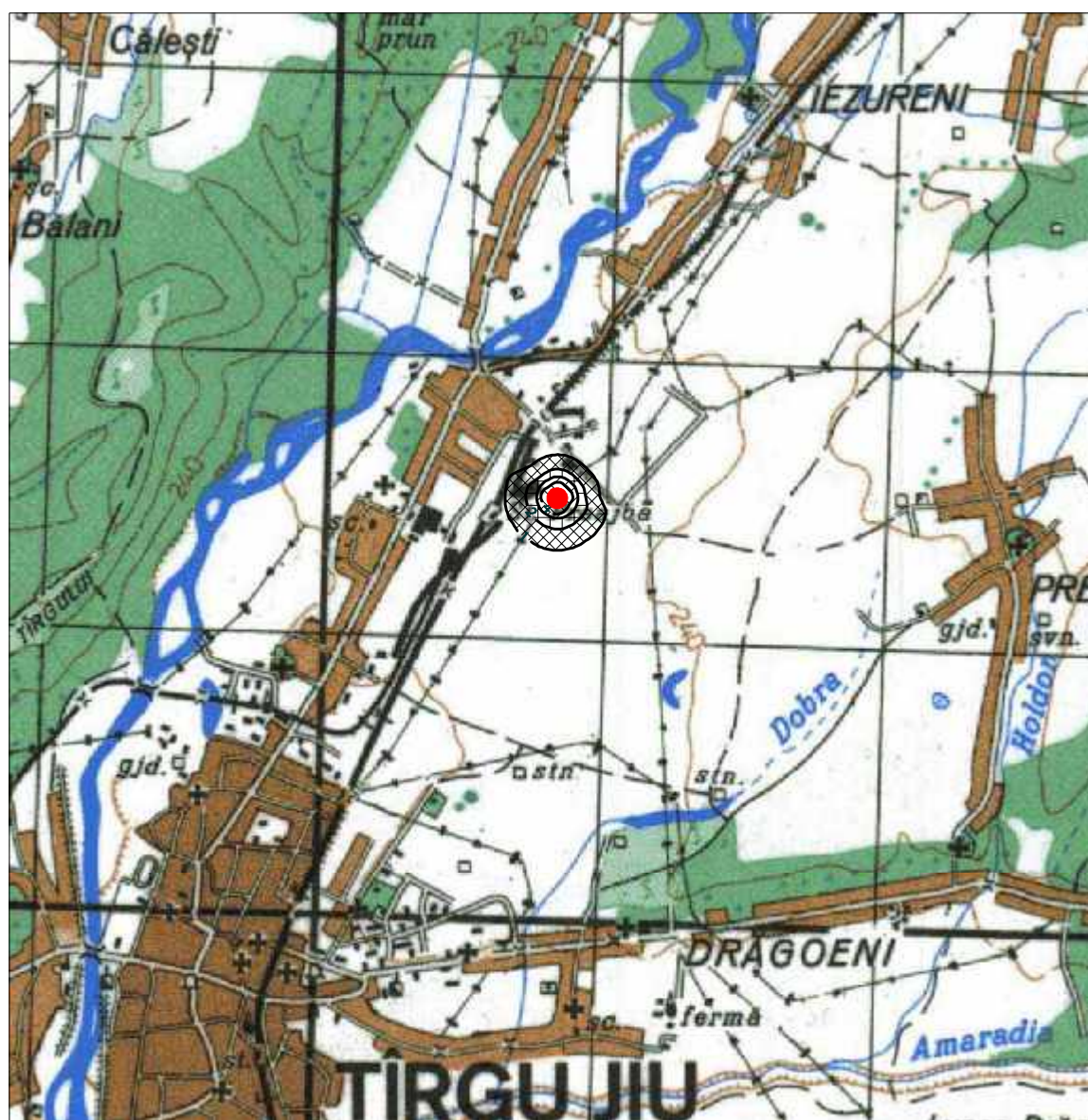


Fig. VII 18
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + păcură
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

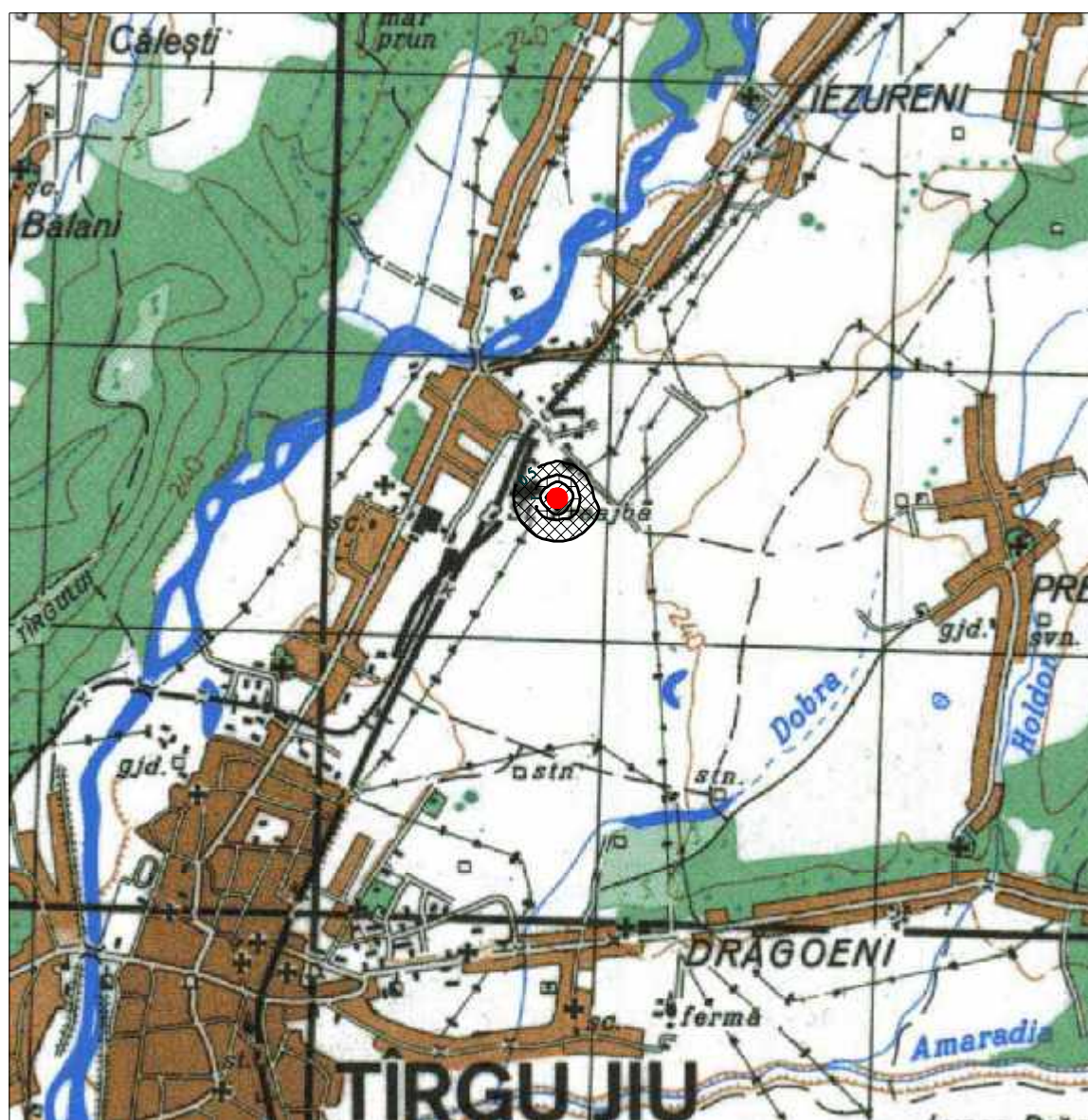


Fig. VII 19
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + păcură
Concentrații maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina

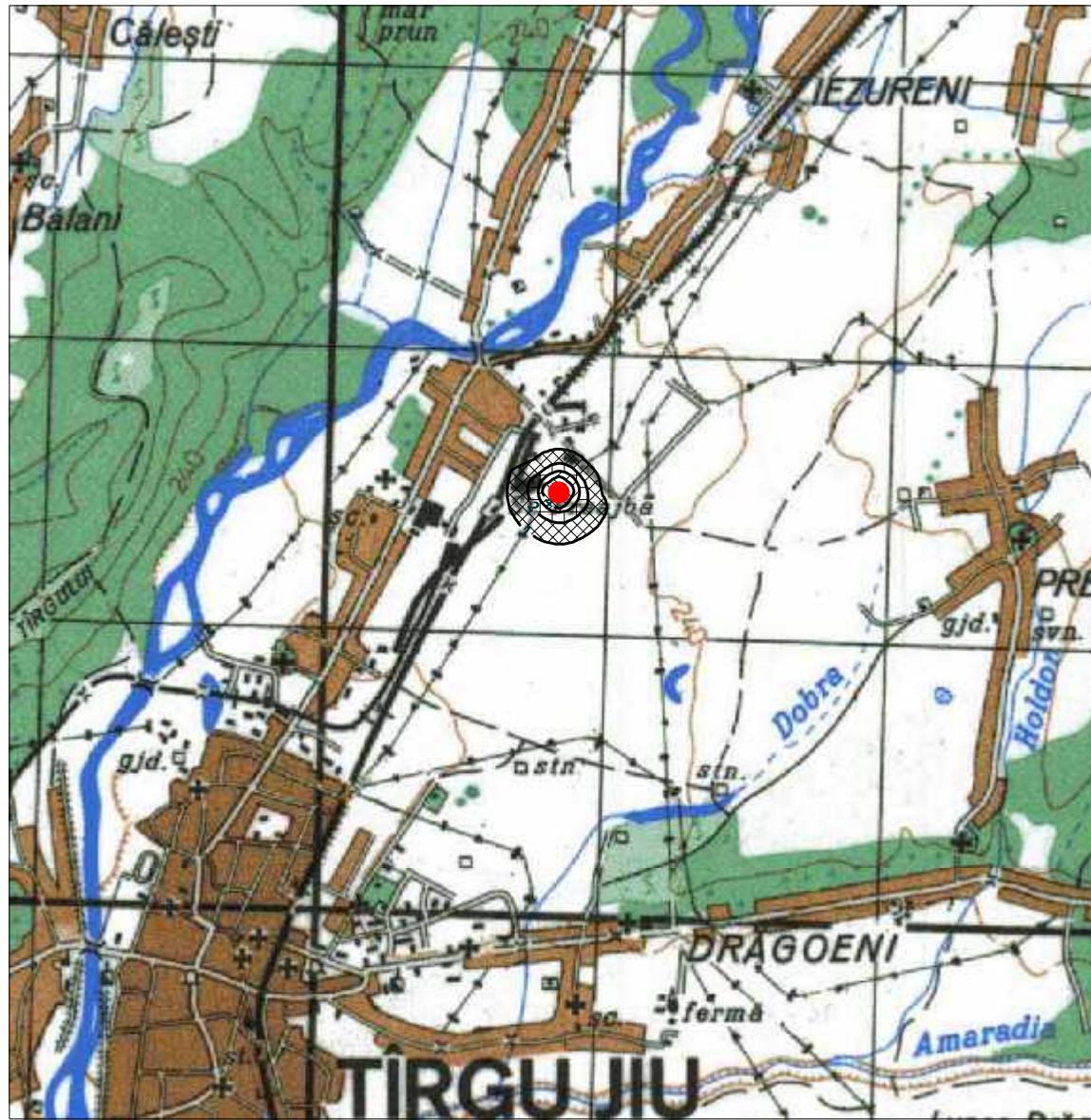


Fig. VII 20
Regenerare cauciuc
Scruber inițial + păcură
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina

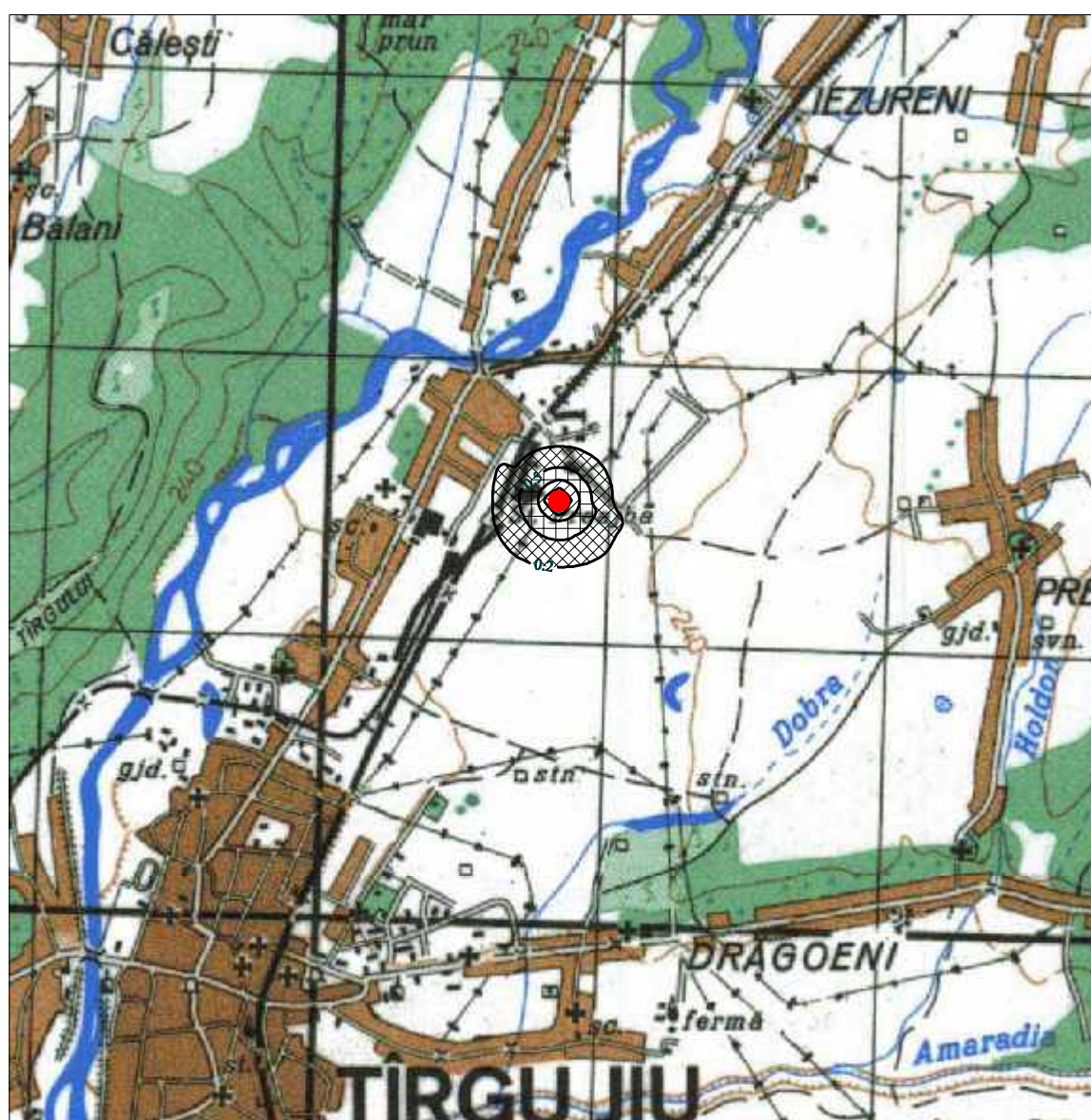


Fig. nr. VII 21
Regenerare cauciuc
Scrubber modernizat + ulei aromat
Concentratii maxime orare ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

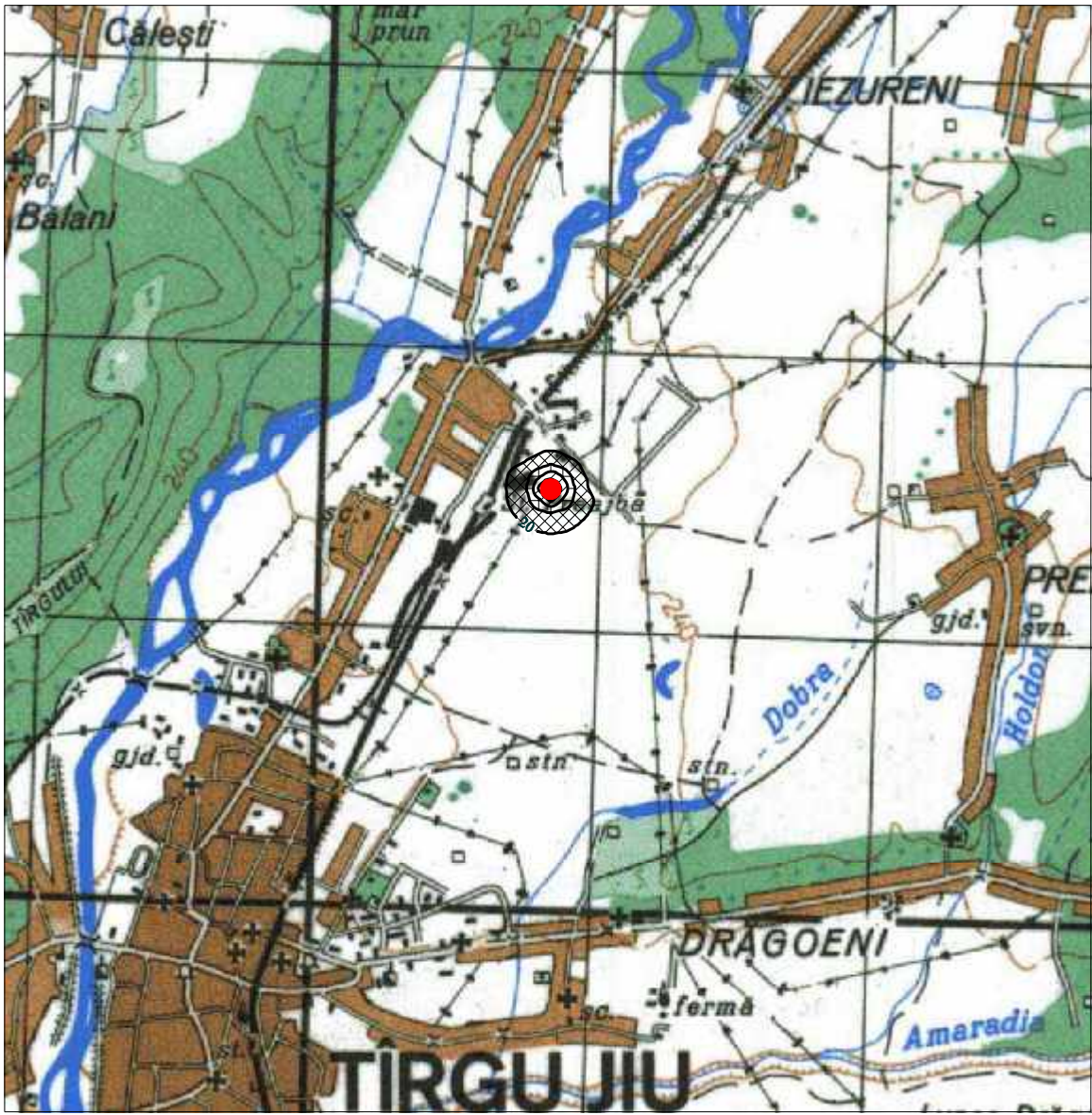


Fig. nr. VII 23
Regenerare cauciuc
Scrubber modernizat + ulei aromat
Concentratii medii anuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

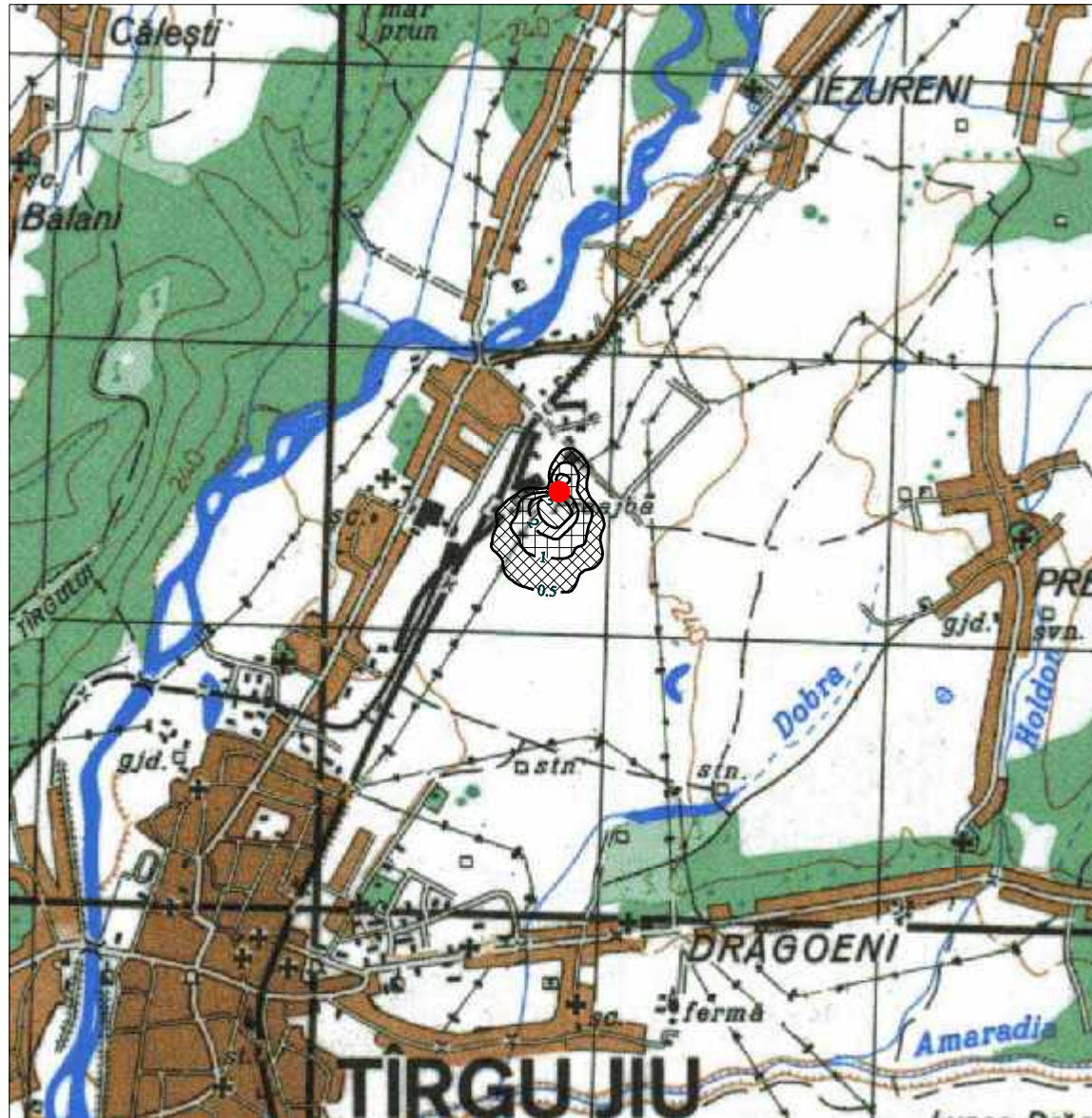


Fig. nr. VII 24
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei aromat
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
H₂S

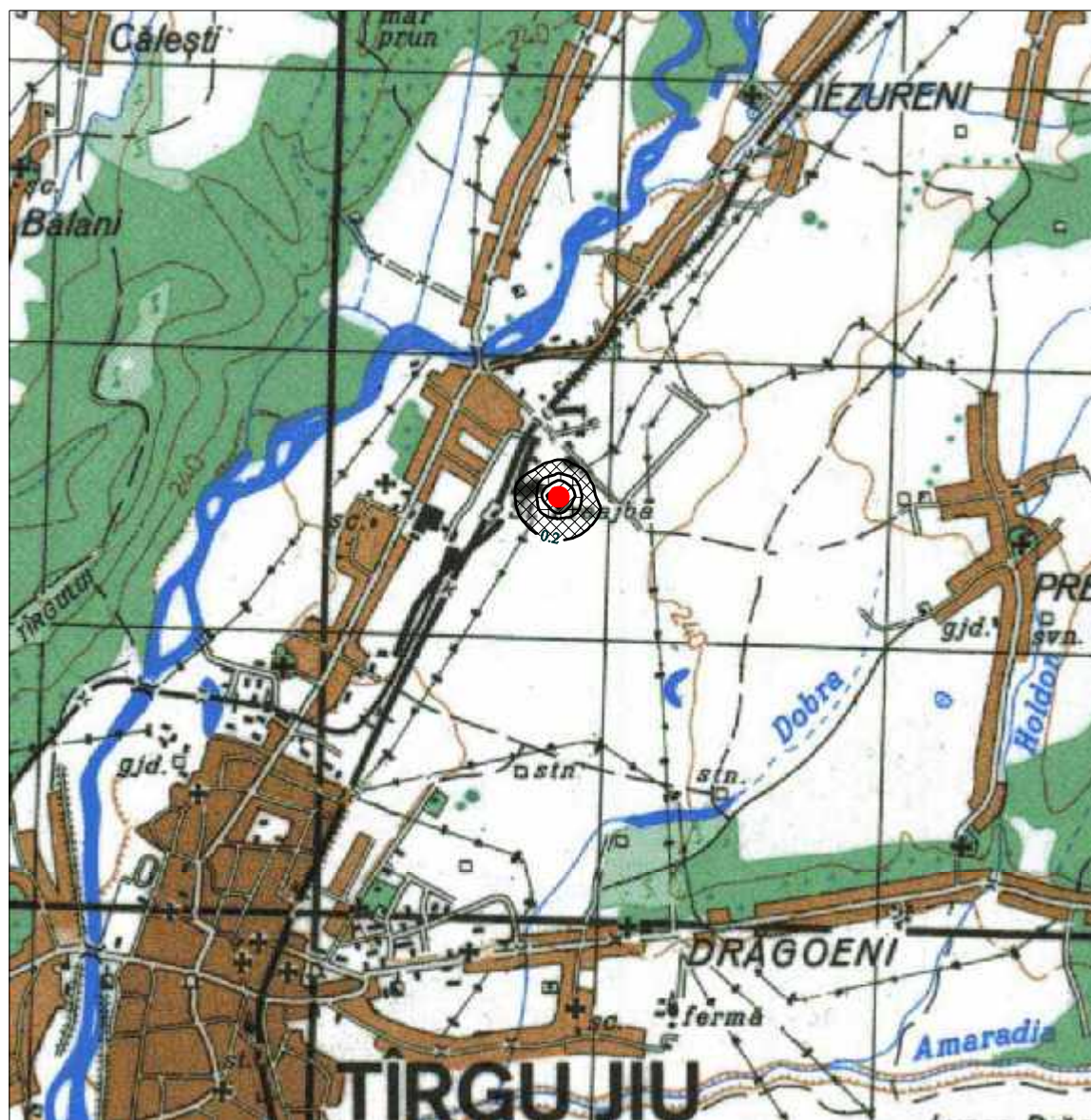


Fig. nr. VII 25
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei aromat
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
H₂S

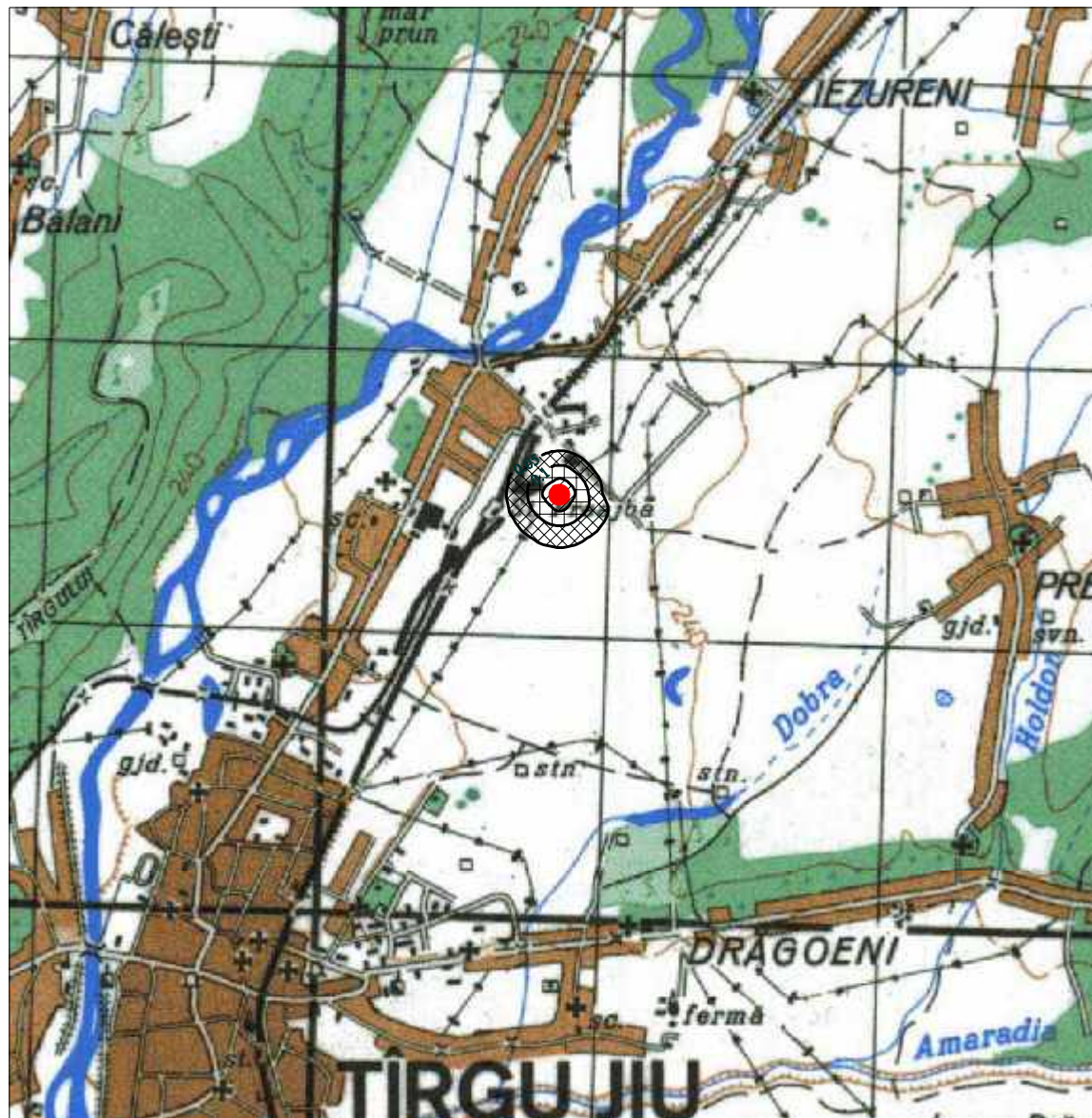


Fig. nr. VII 26
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei aromat
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

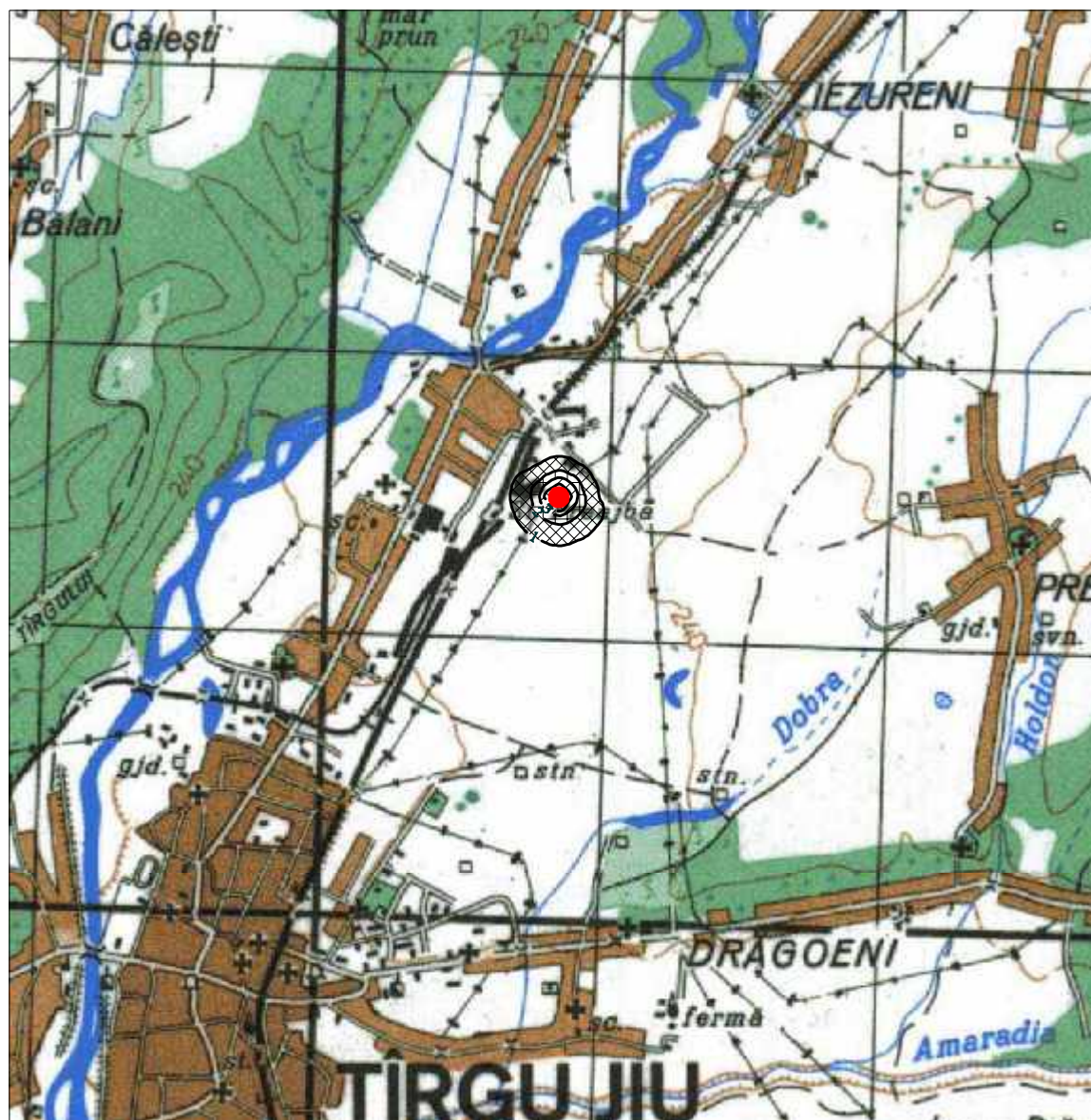


Fig. nr. VII 27
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei aromat
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

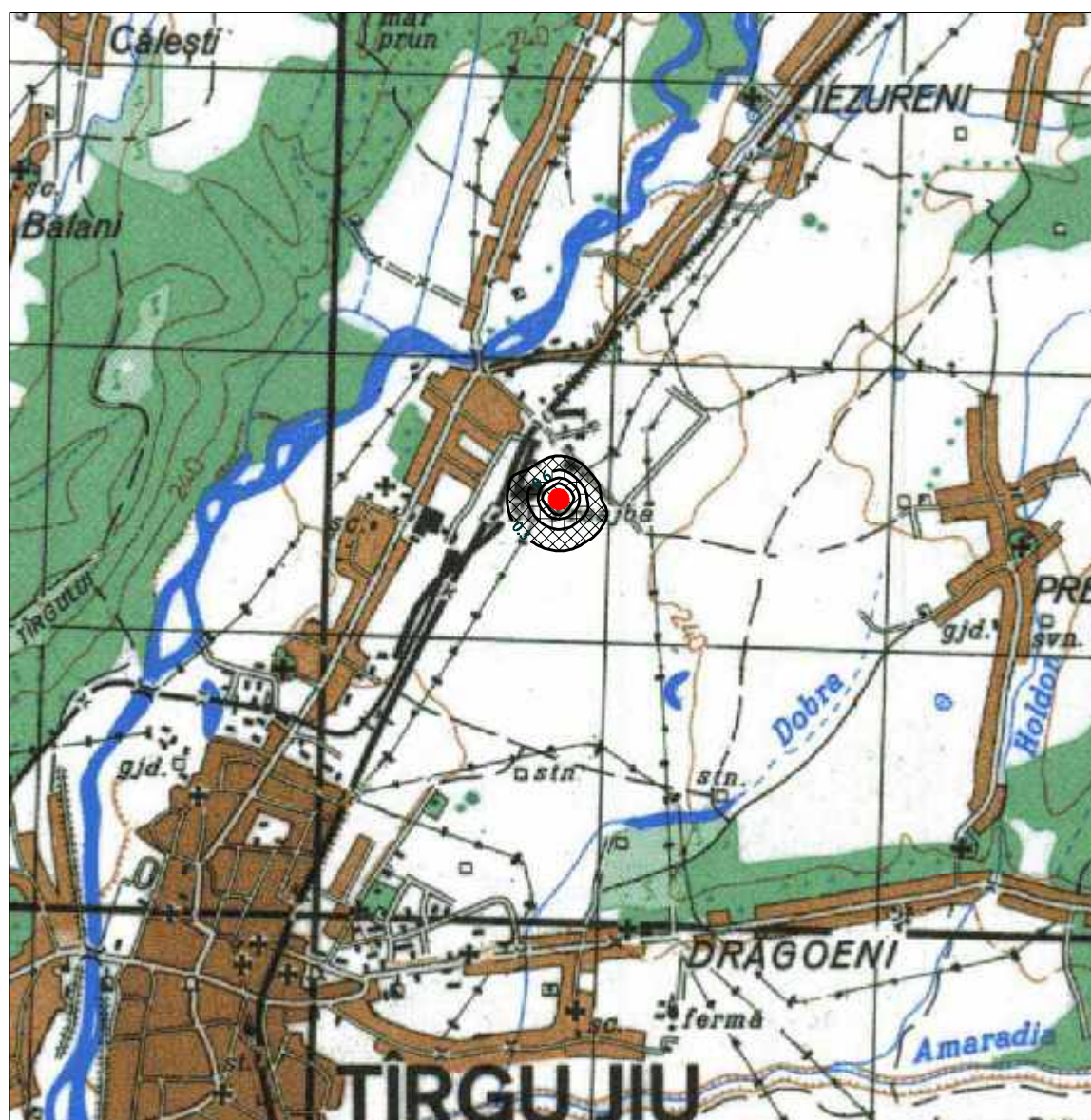


Fig. nr. VII 28
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei aromatic
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina

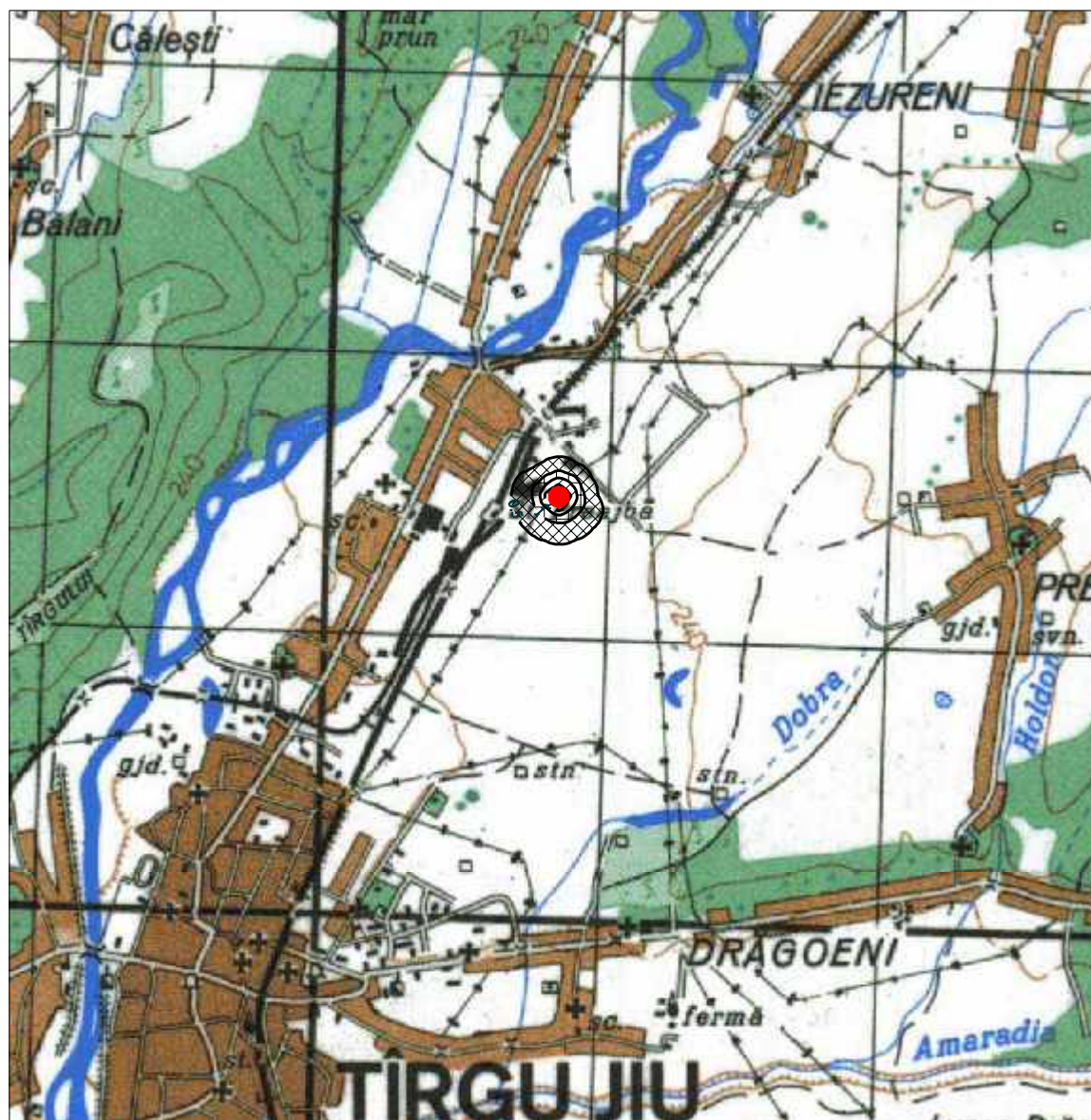


Fig. nr. VII 29
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei aromat
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina

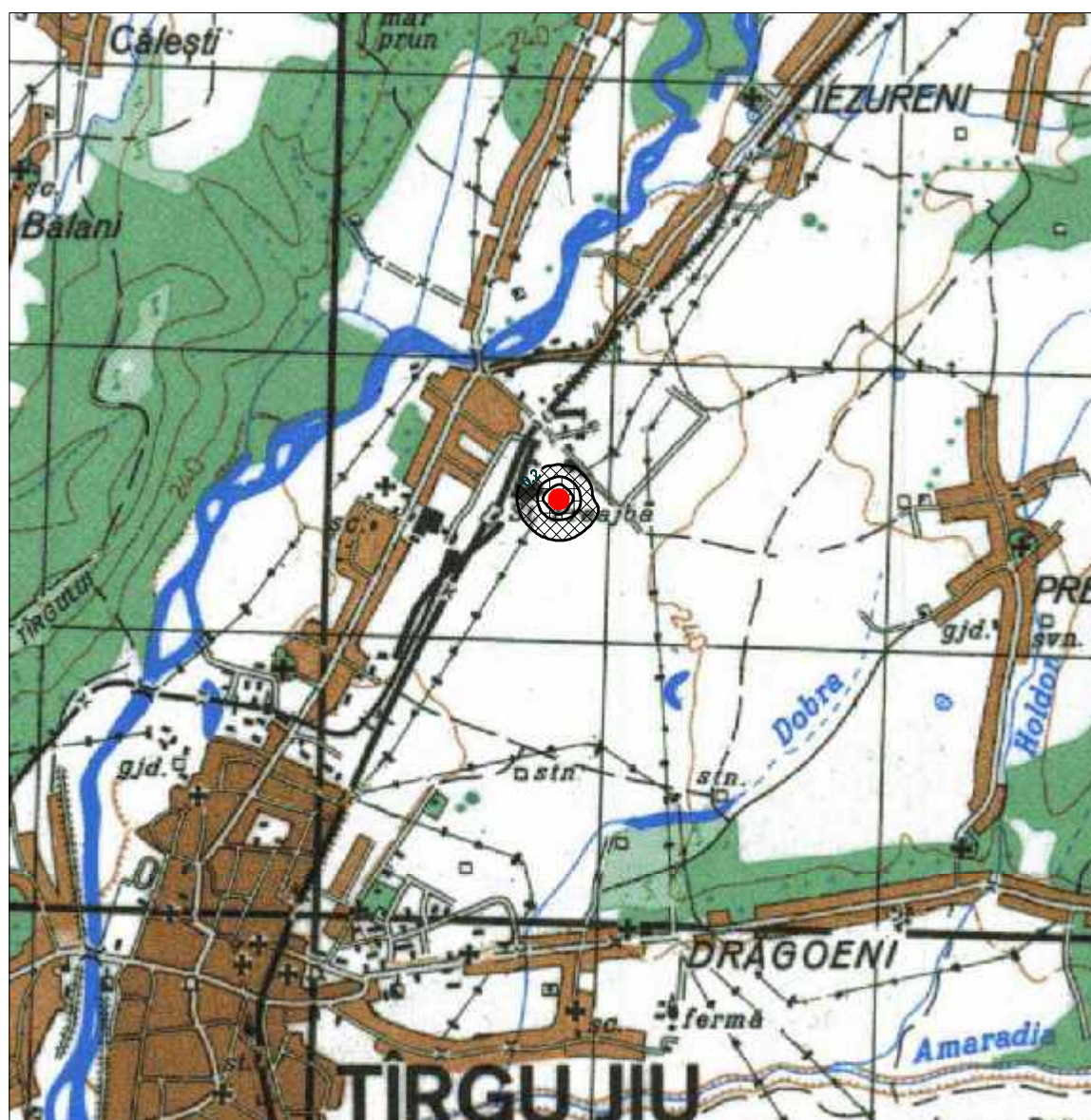


Fig. nr. VII 30
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + pacura
Concentratii maxime orare ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

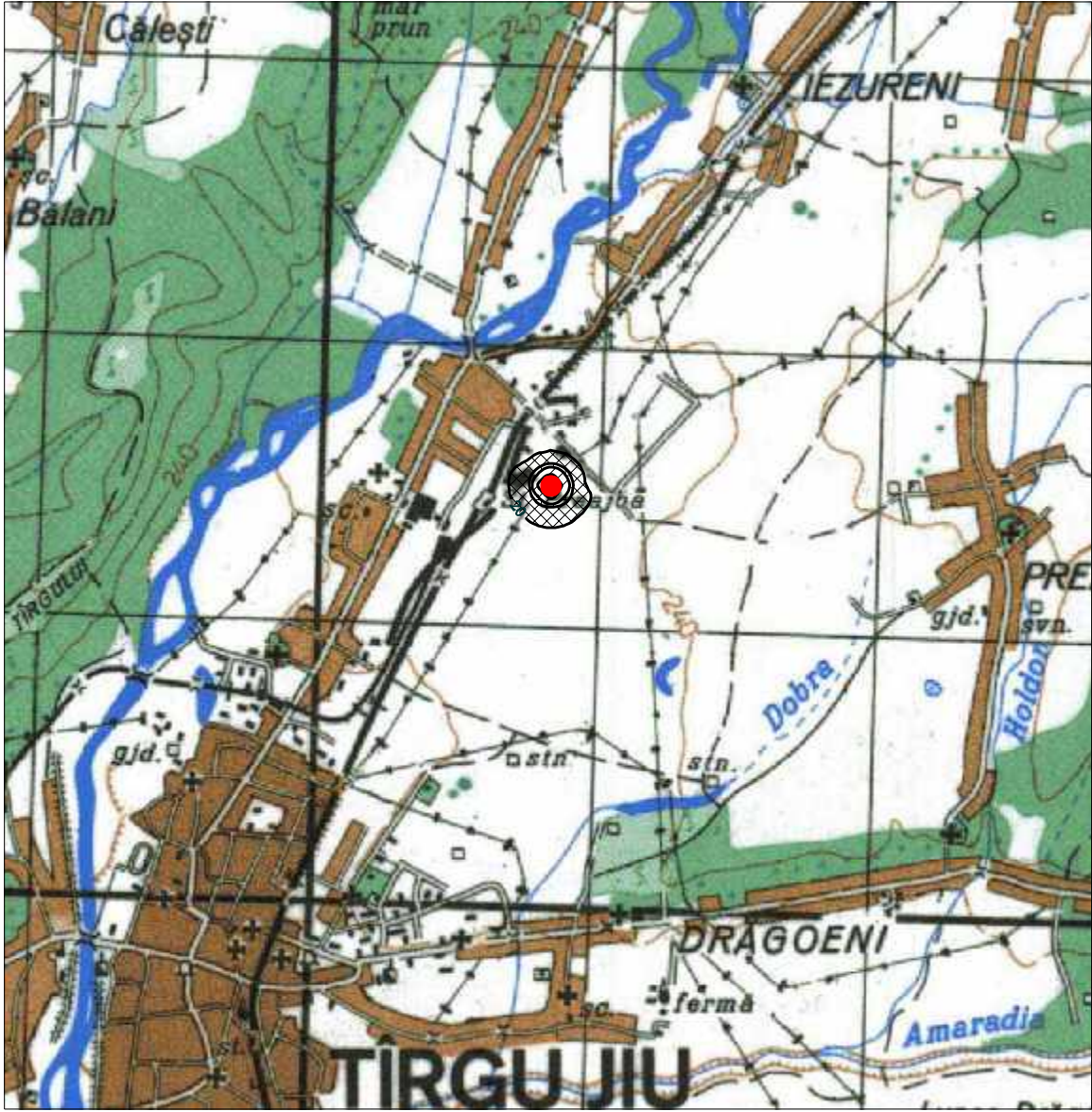


Fig. nr. VII 31
Regenerare cauciuc
Scrubler modernizat + pacura
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

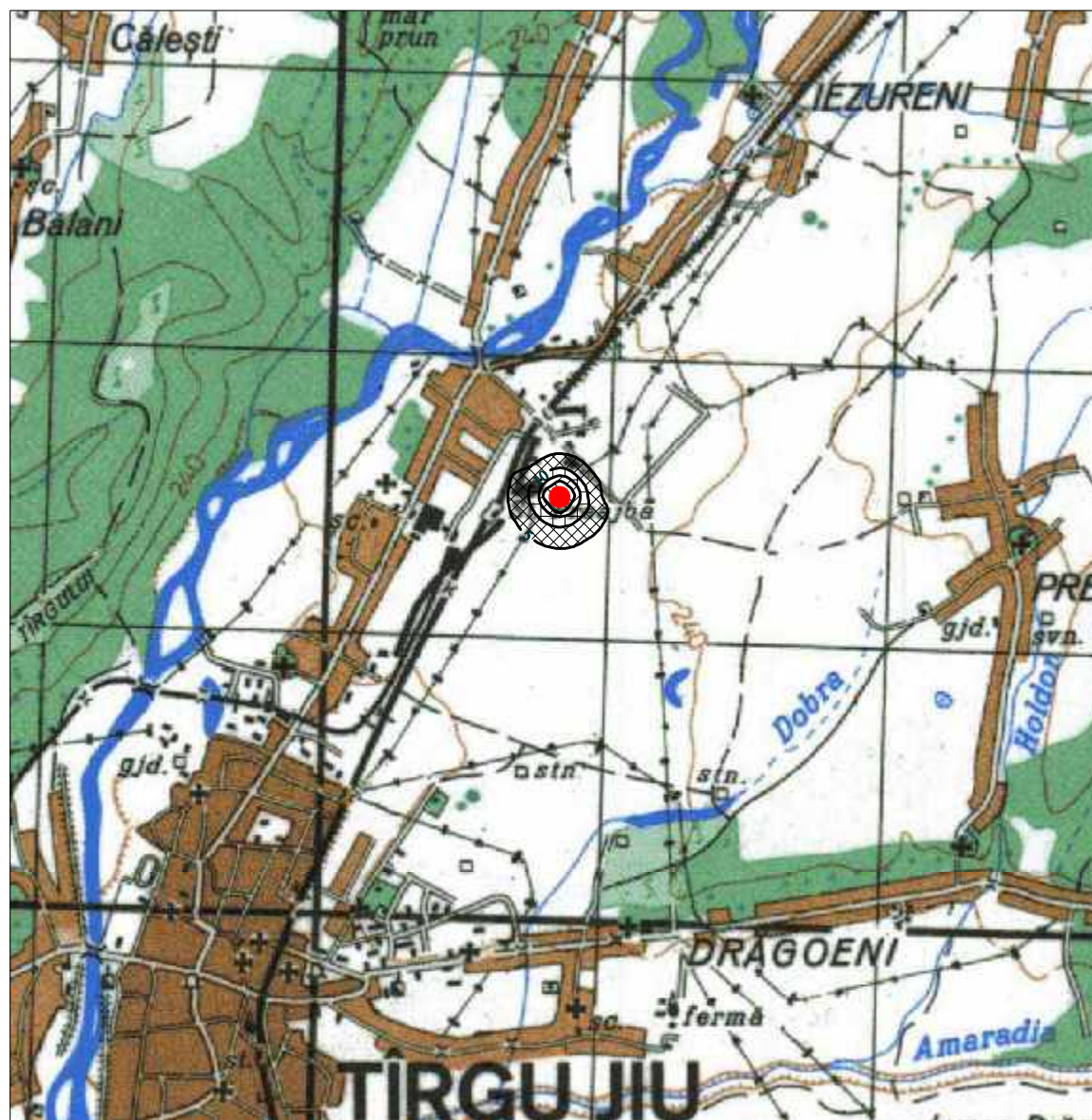


Fig. nr. VII 32
Regenerare cauciuc
Scrubber modernizat + pacura
Concentratii medii anuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

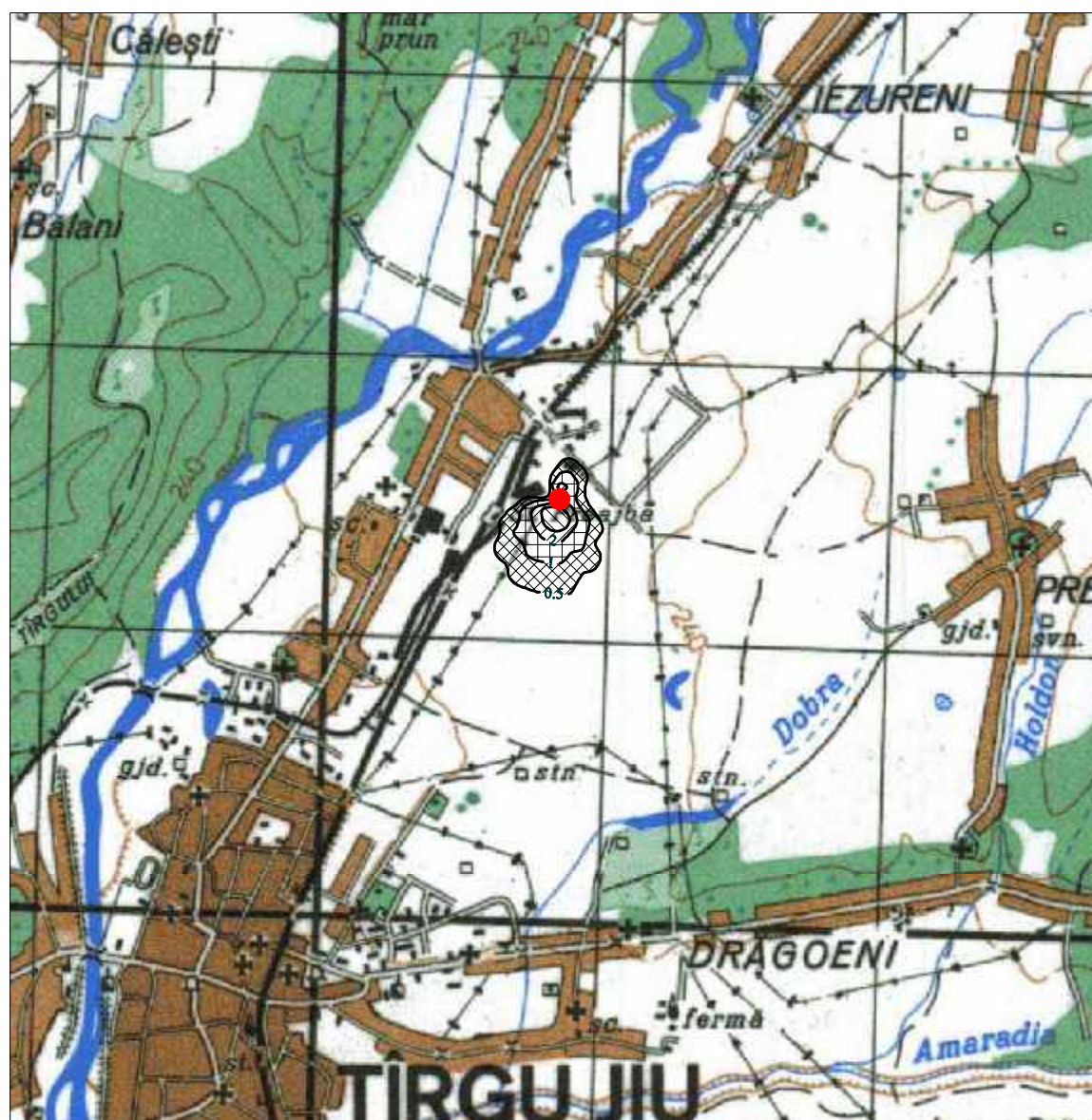


Fig. nr. VII 33
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + pacura
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
H₂S

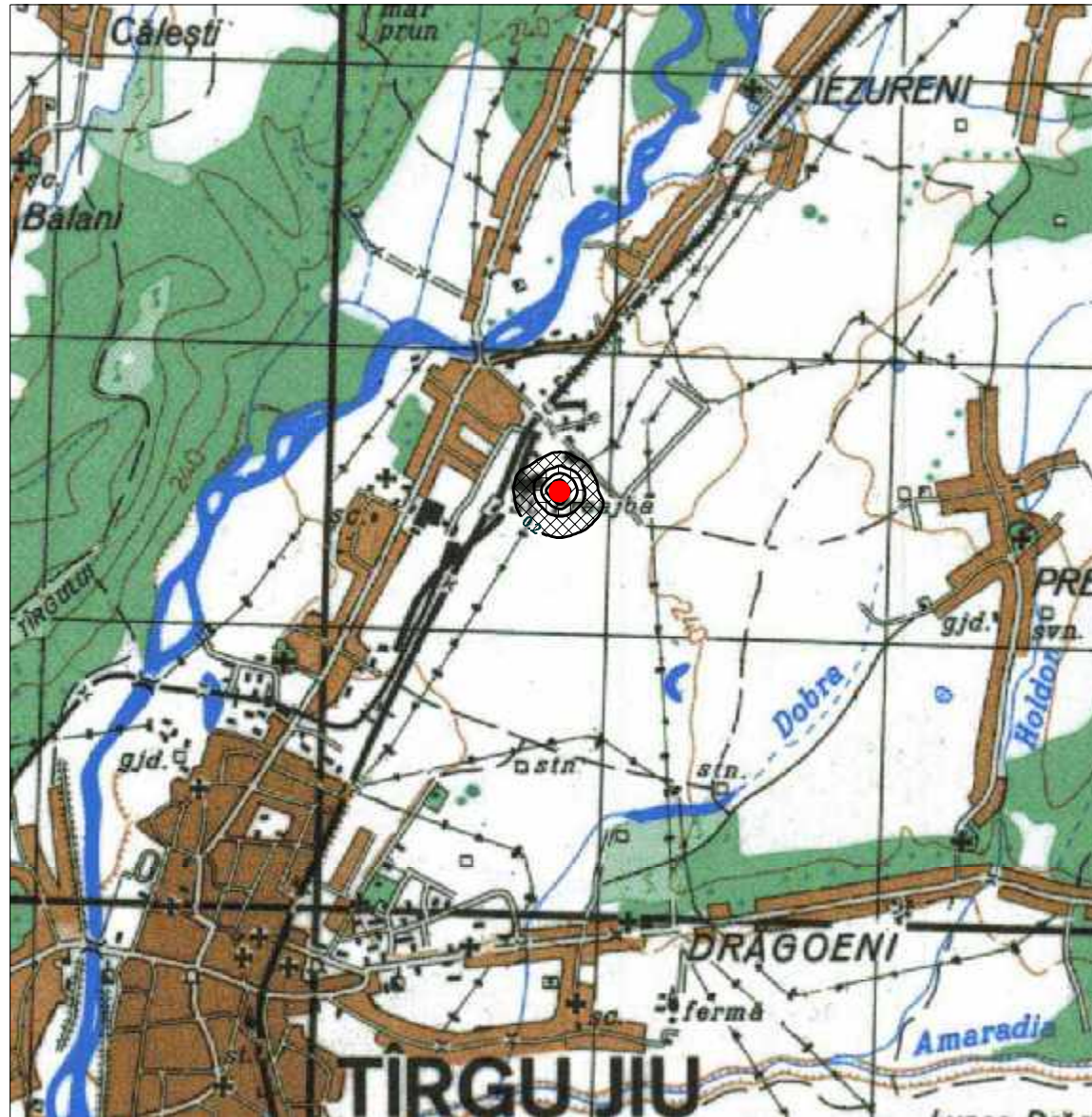


Fig. nr. VII 34
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + pacura
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 H_2S

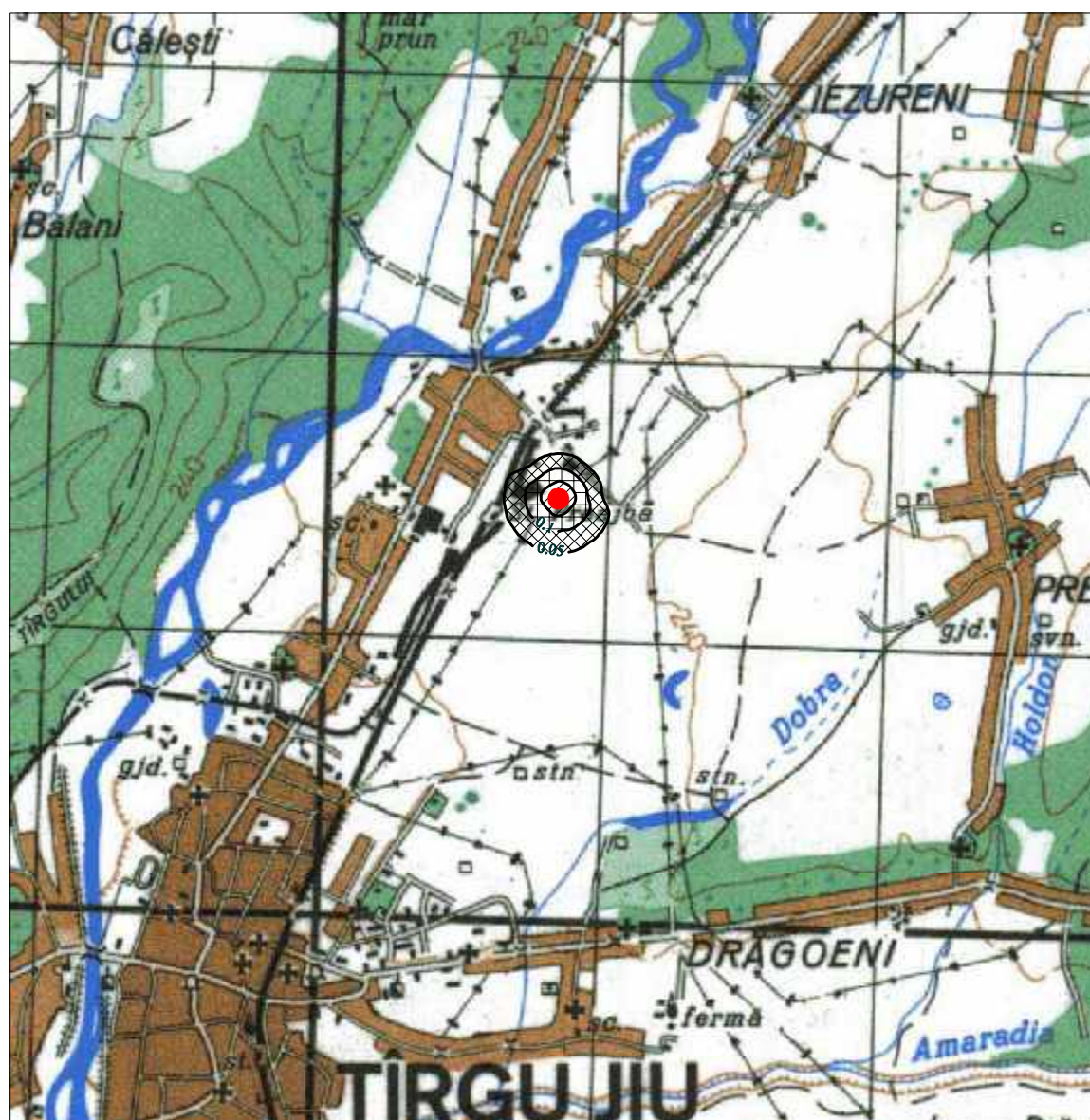


Fig. nr. VII 35
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + pacura
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

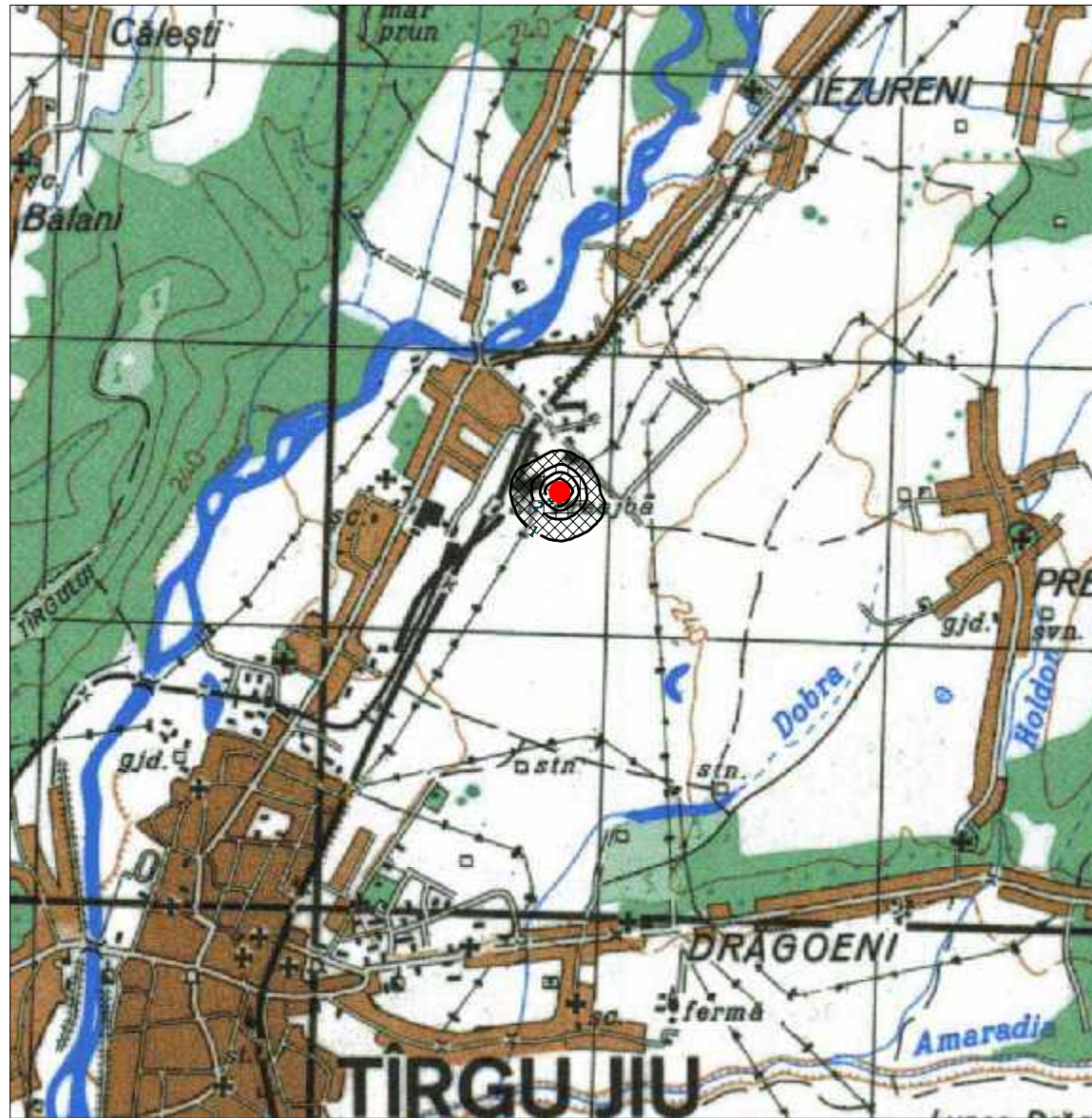


Fig. nr. VII 36
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + pacura
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

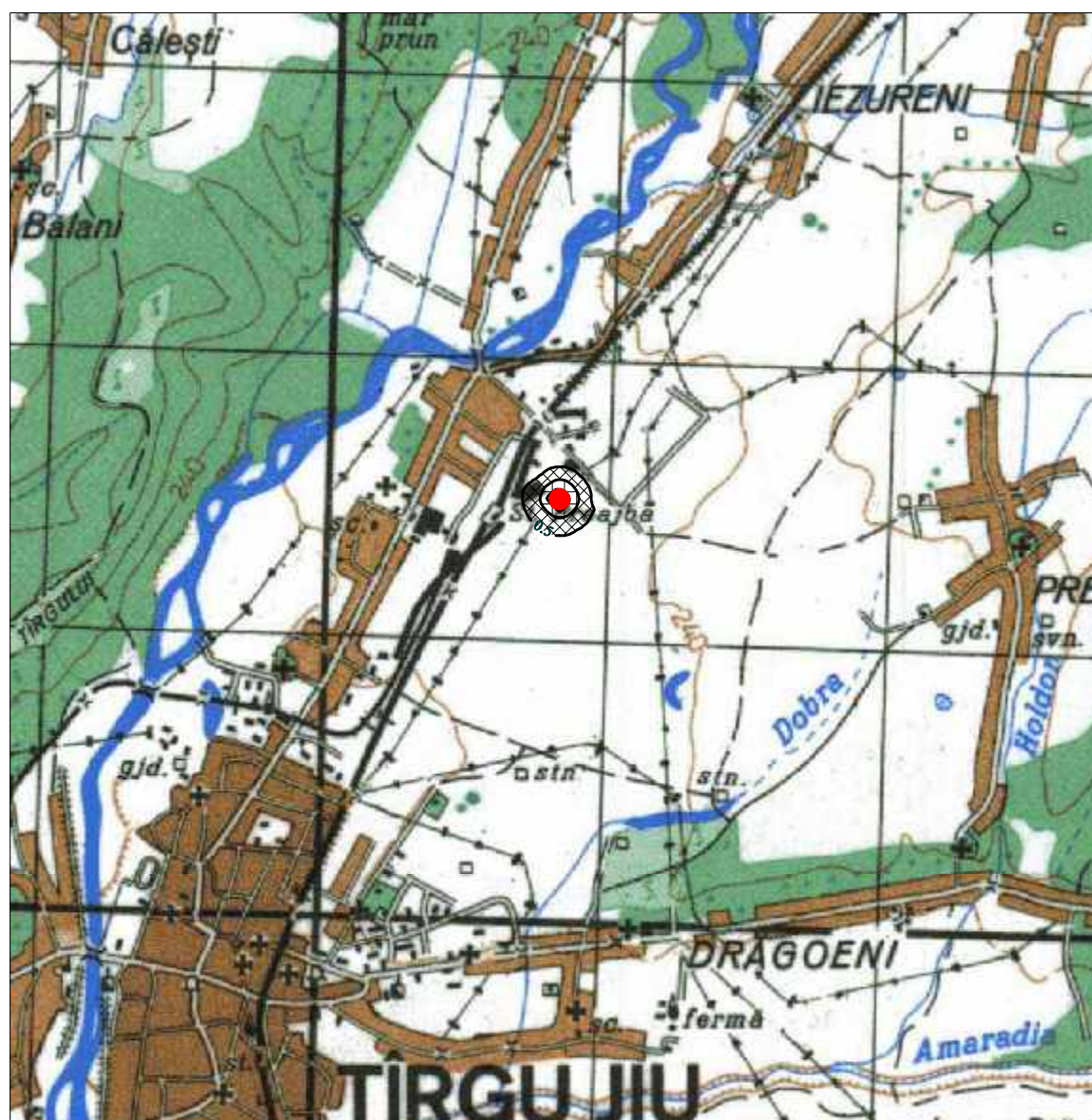


Fig. nr. VII 37
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + pacura
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina

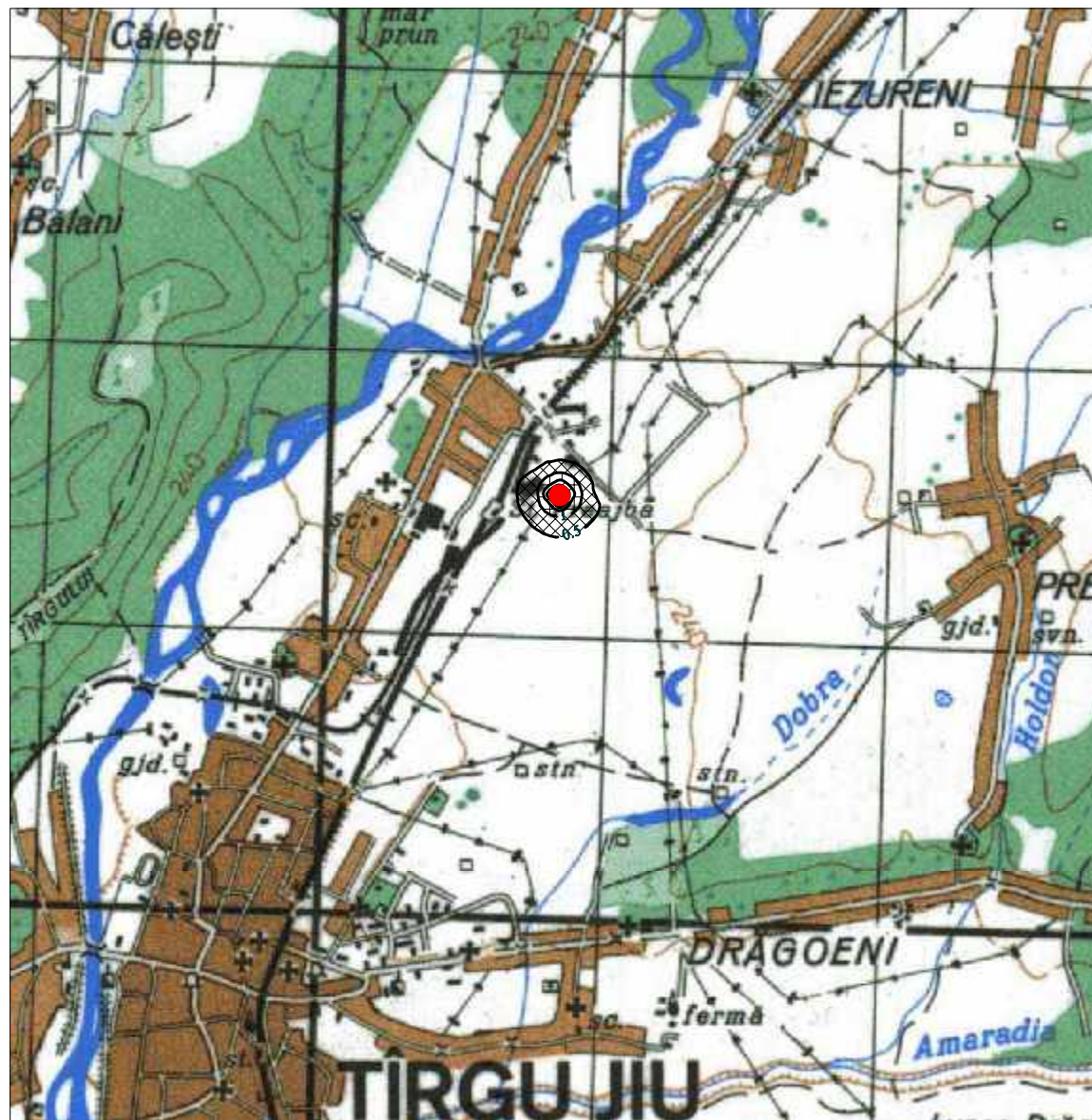


Fig. nr. VII 38
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + pacura
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina

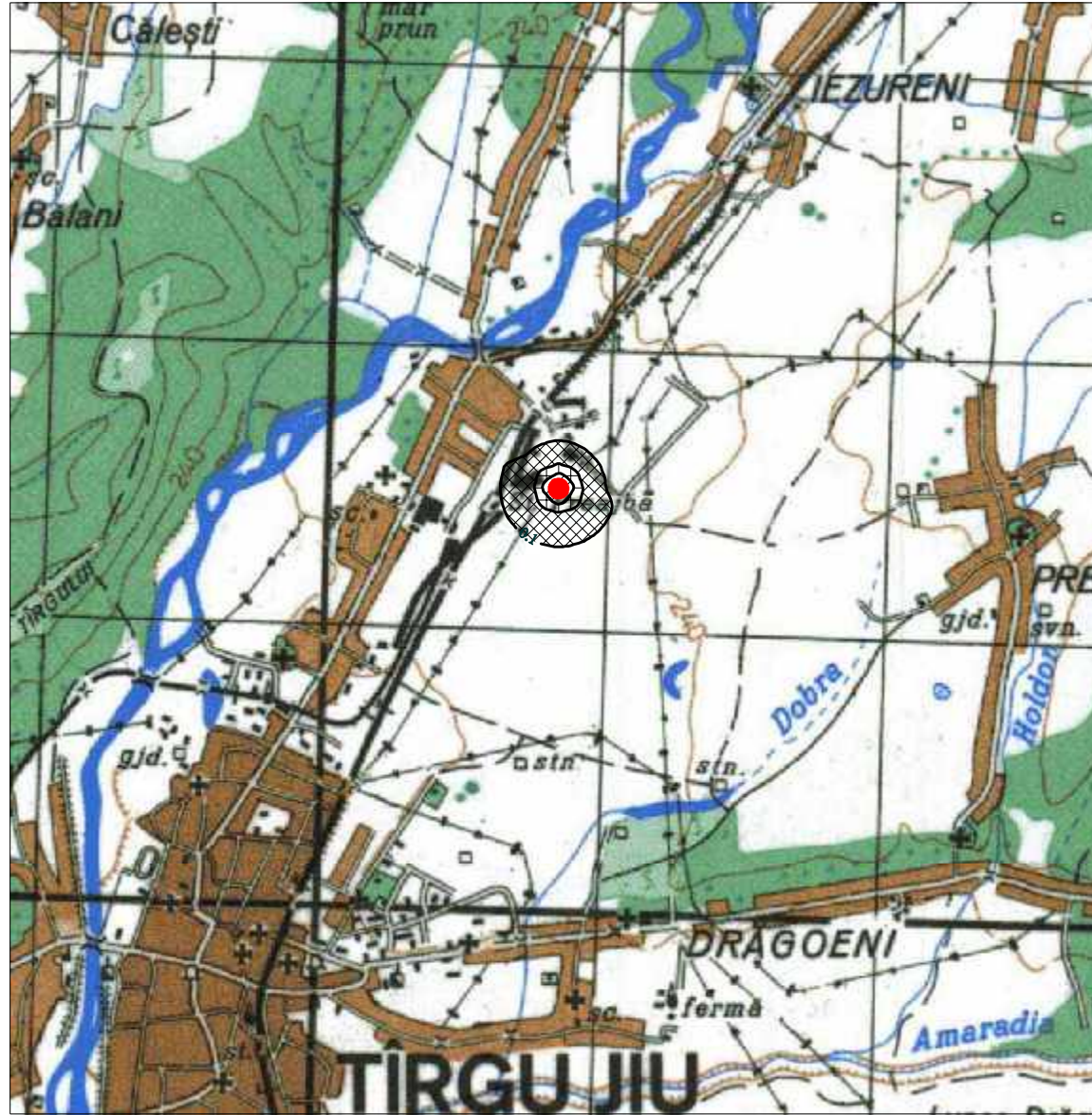


Fig. nr. VII 39
Regenerare cauciuc
Scrubber modernizat + ulei uzat
Concentratii maxime orare ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

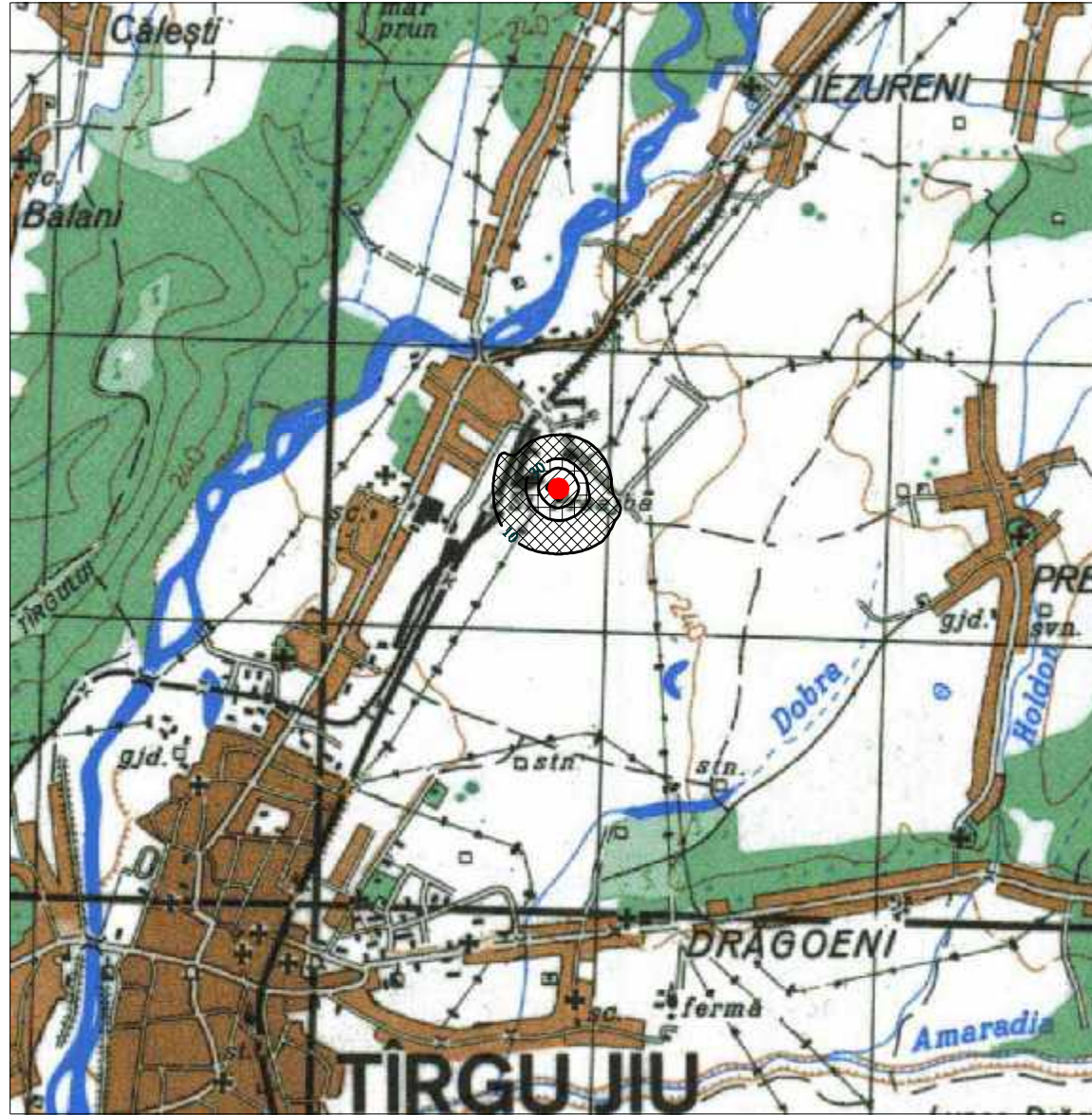


Fig. nr. VII 40
Regenerare cauciuc
Scrubber modernizat + ulei uzat
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

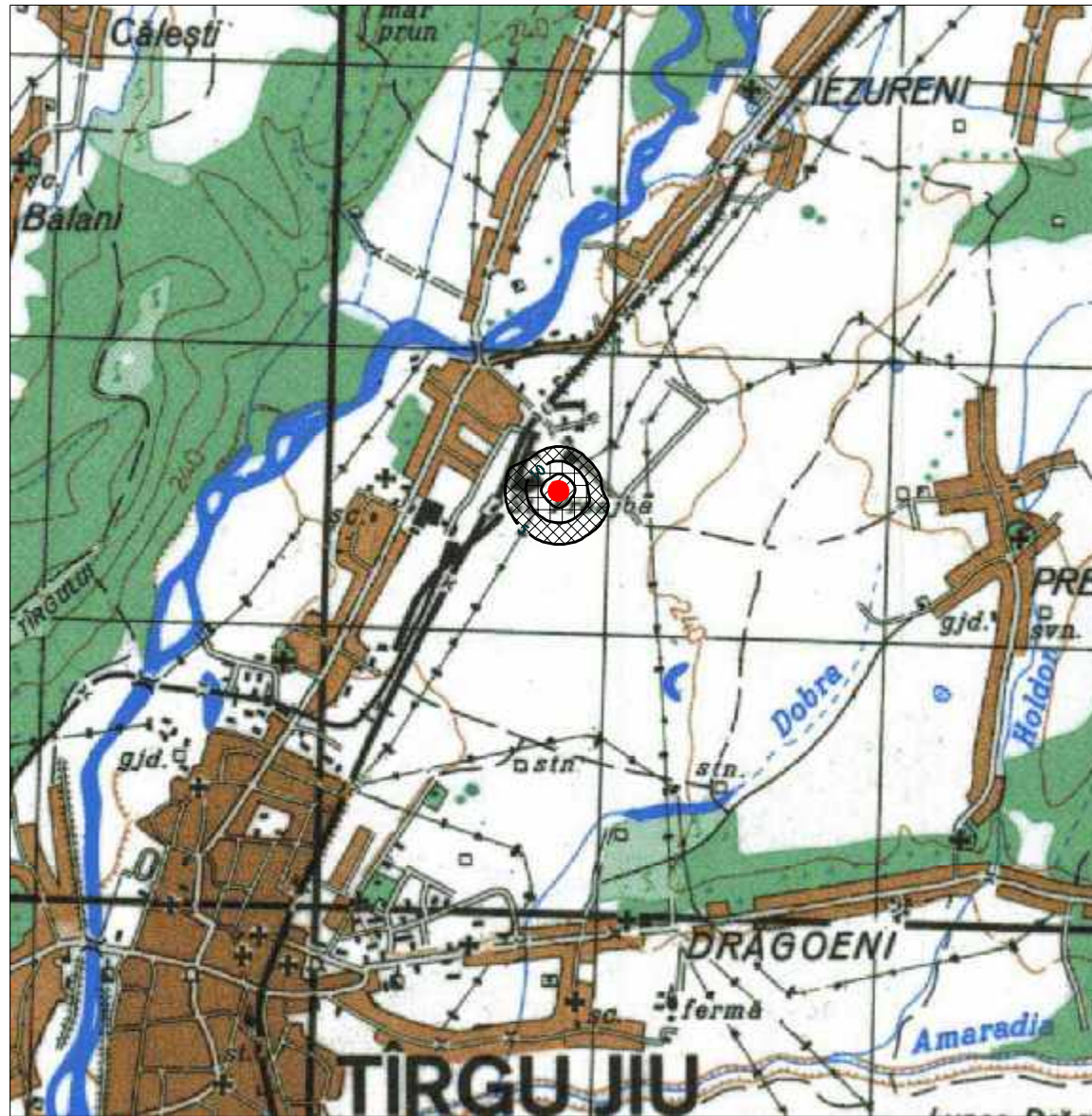


Fig. nr. VII 41
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei uzat
Concentratii medii anuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
SO₂

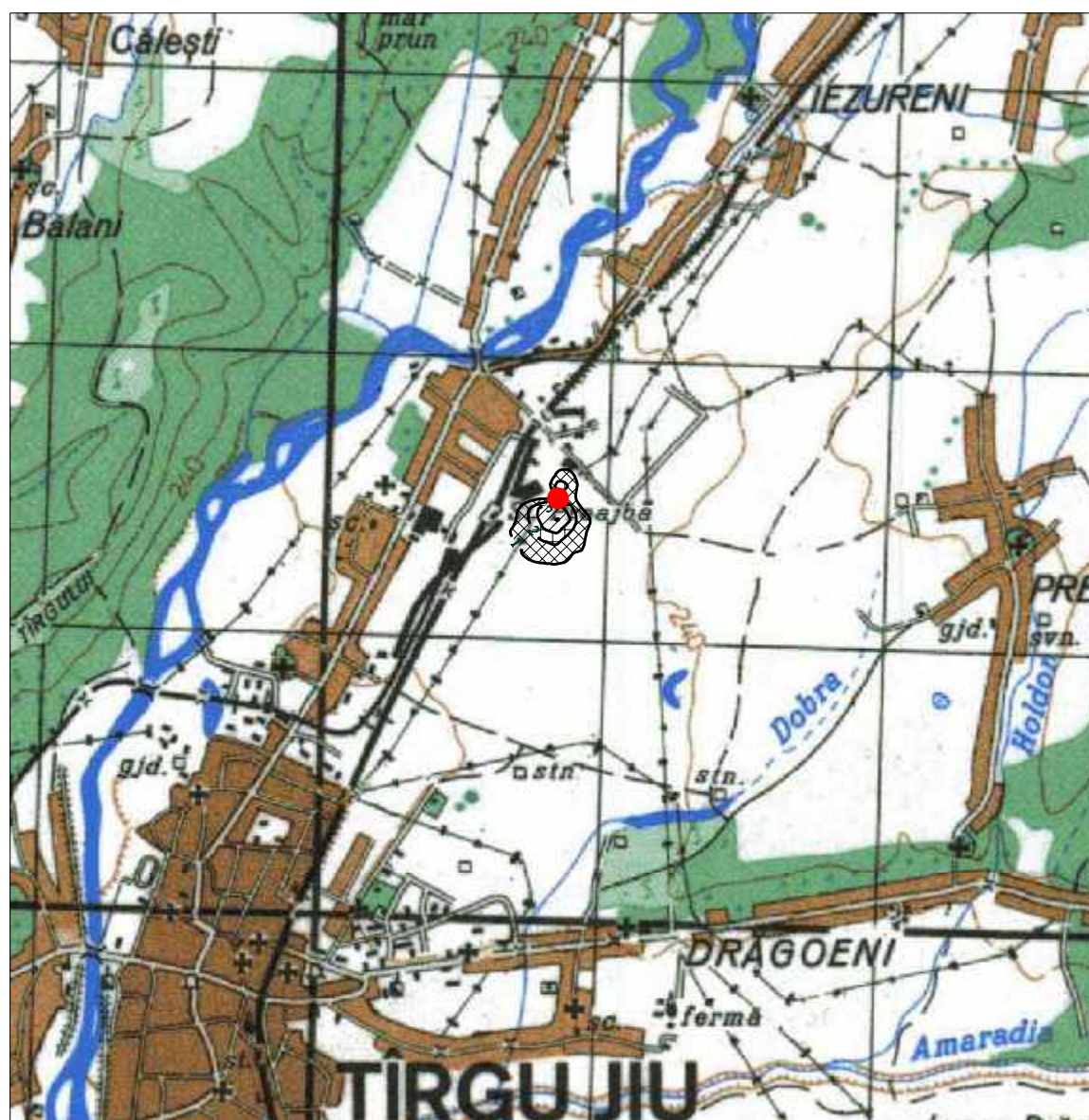


Fig. nr. VII 42
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei uzat
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
H₂S

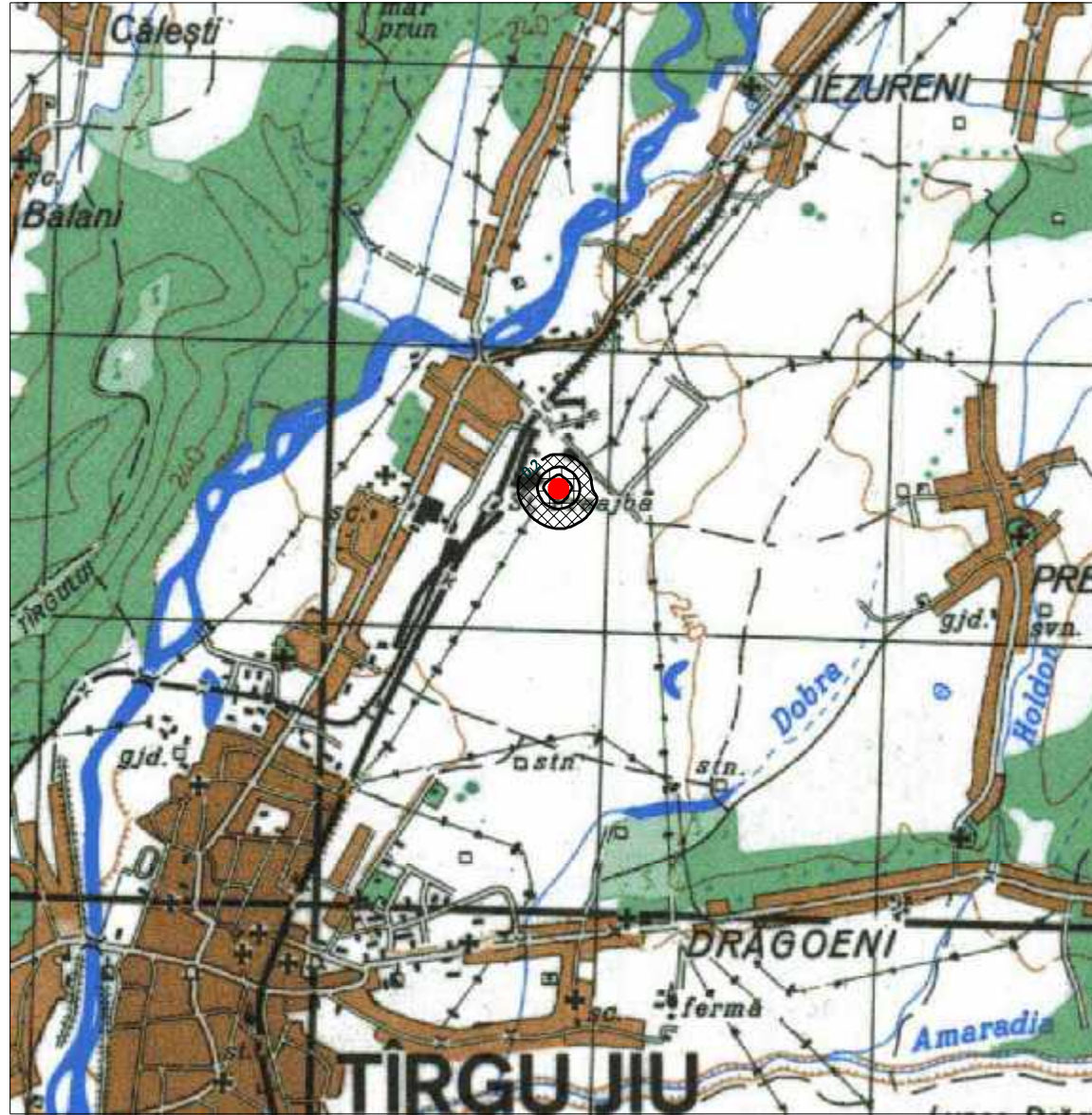


Fig. nr. VII 43
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei uzat
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
H.S

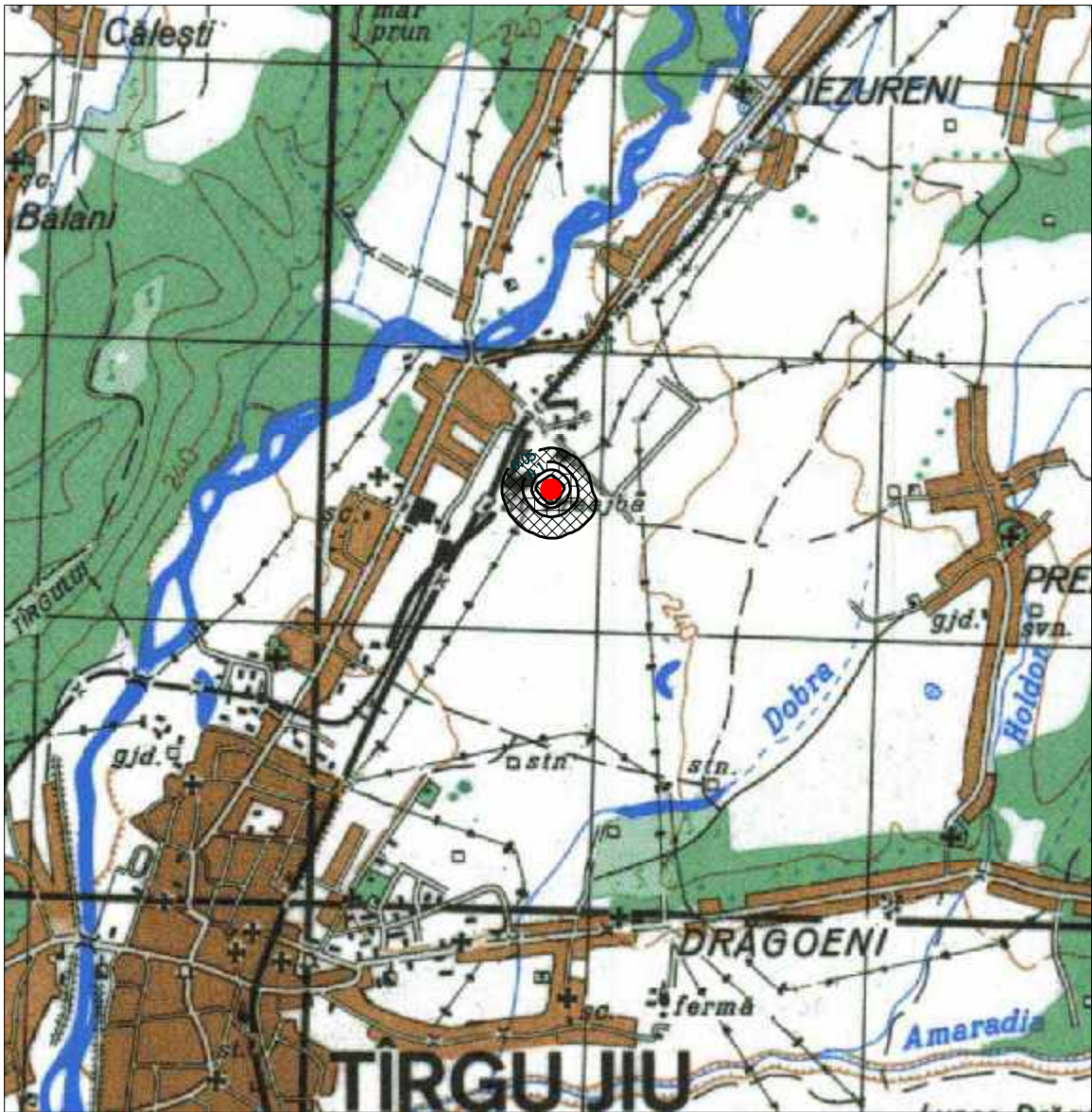


Fig. nr. VII 44
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei uzat
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

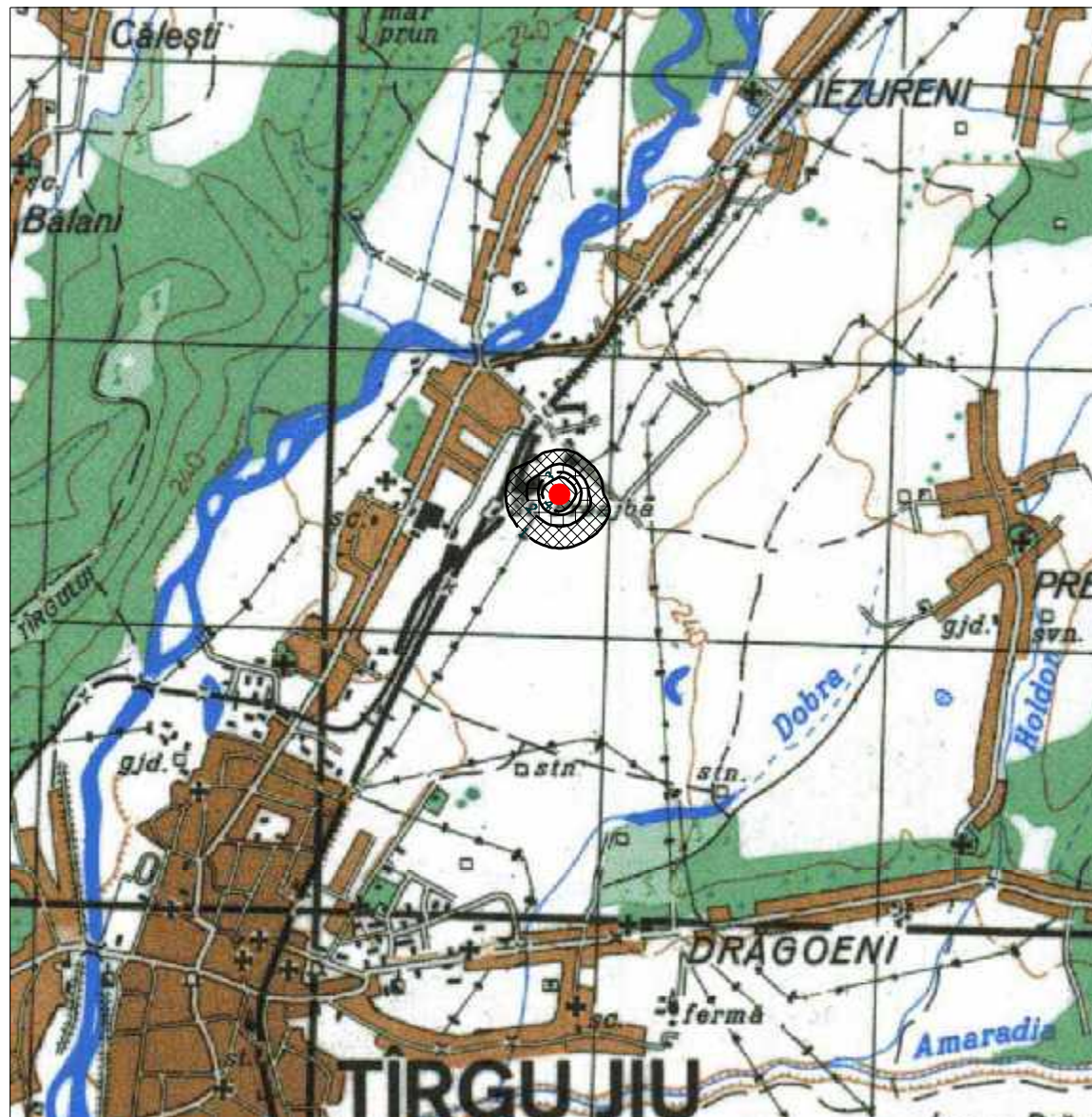


Fig. nr. VII 45
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei uzat
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 NH_3

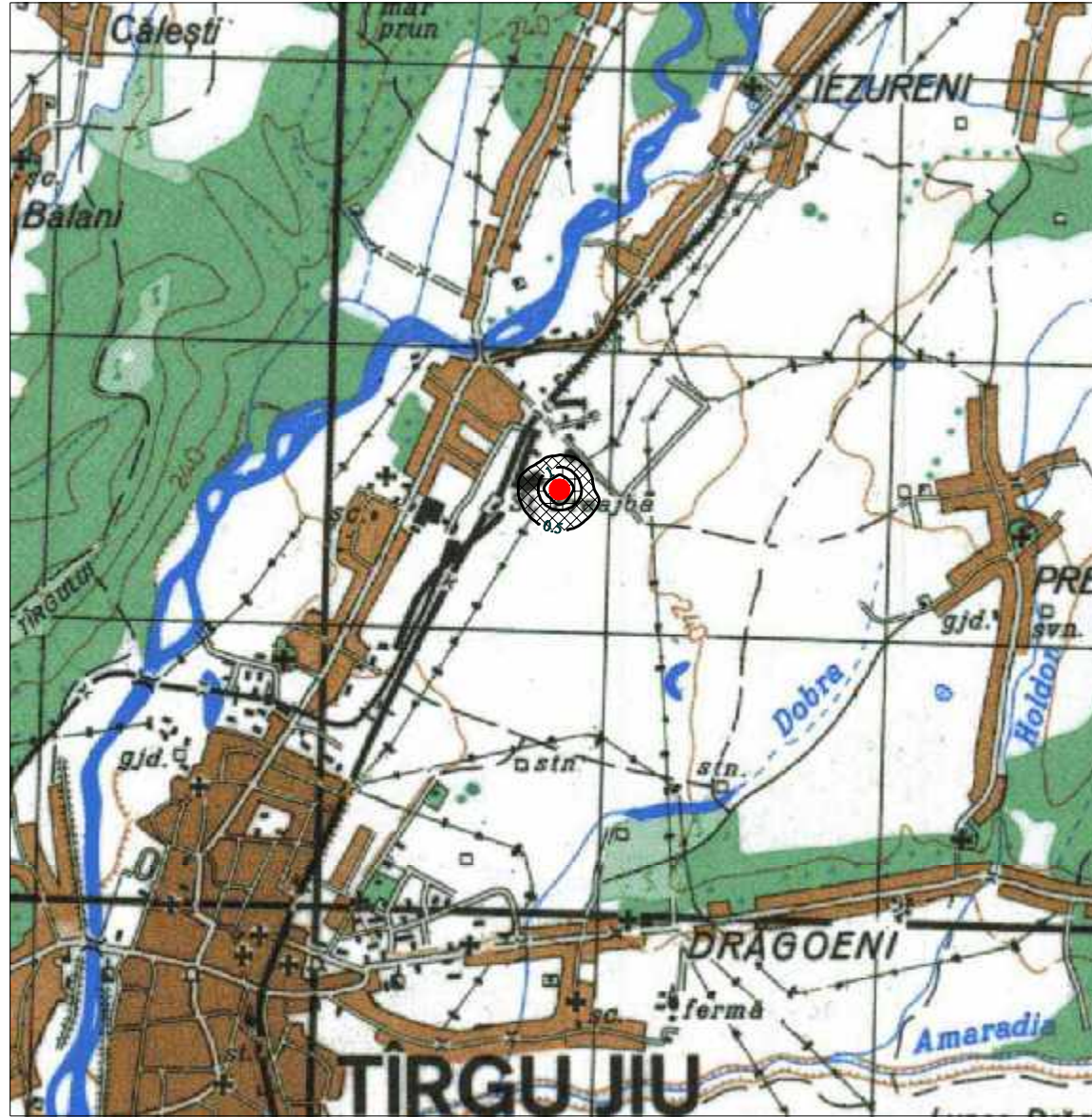


Fig. nr. VII 46
Regenerare cauciuc
Scruber modernizat + ulei uzat
Concentratii maxime pe 30 de minute ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina

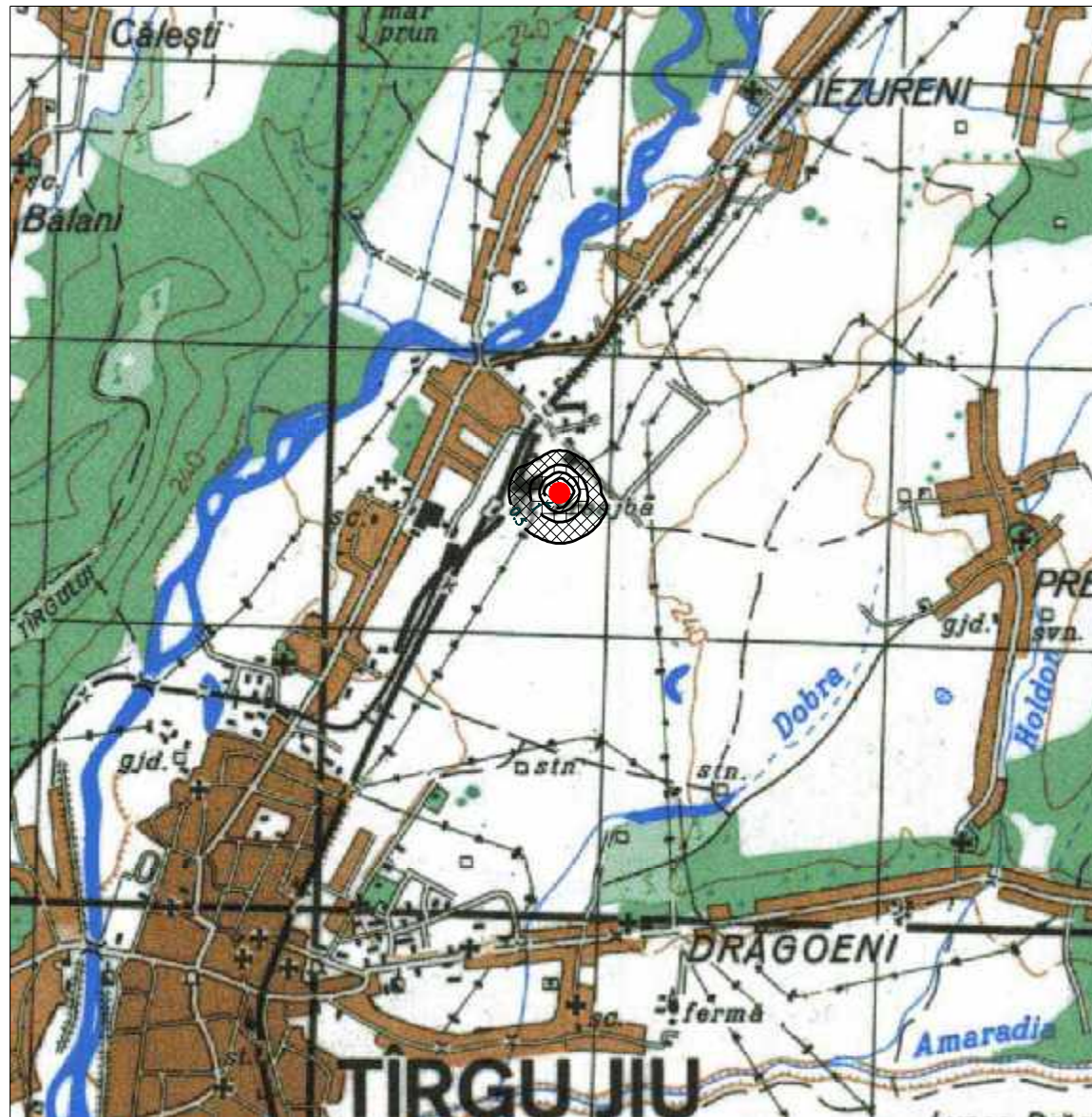
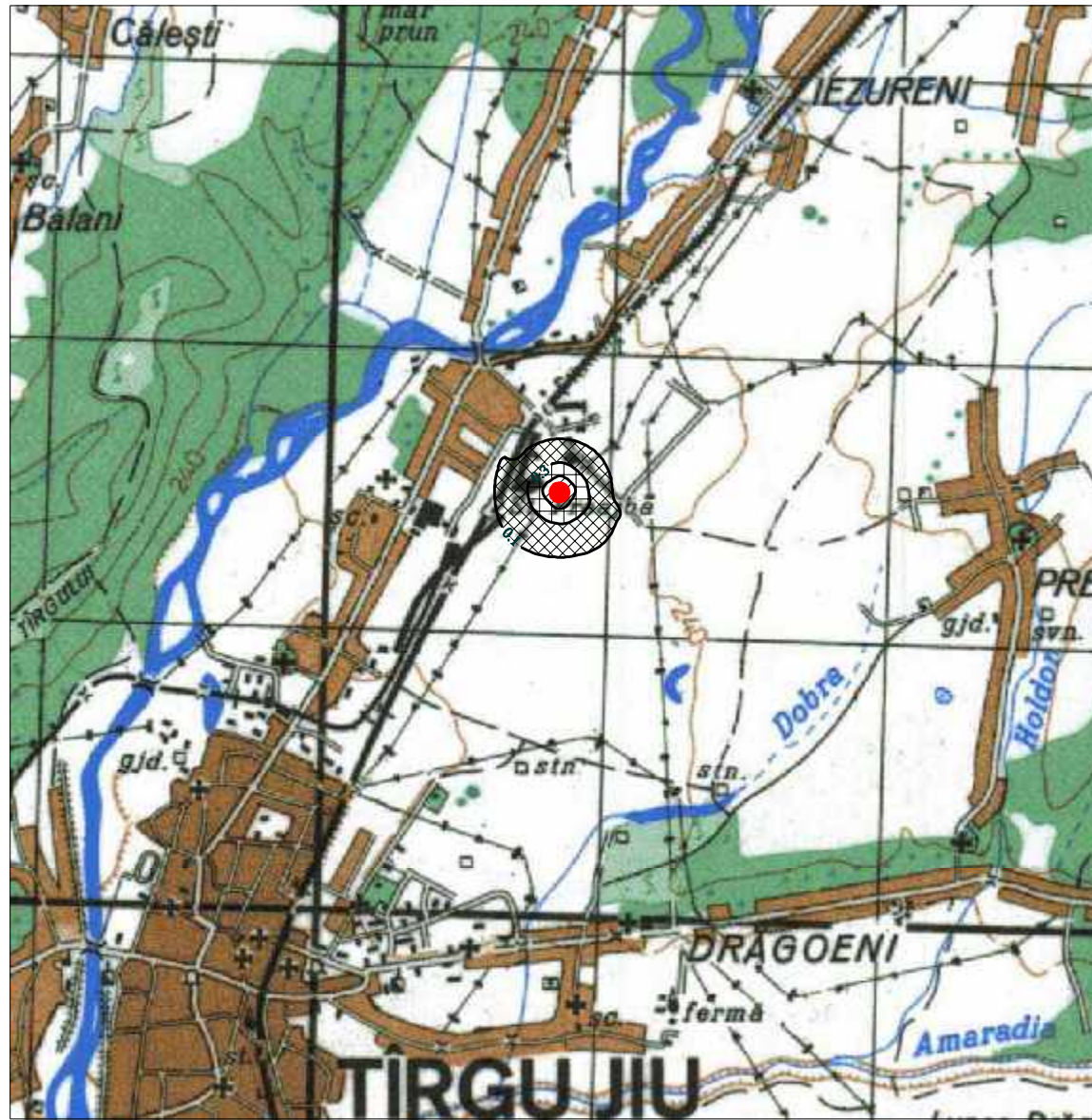


Fig. nr. VII 47
Regenerare cauciuc
Scrubber modernizat + ulei uzat
Concentratii medii zilnice ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Acroleina



VIII . Concluzii privind contribuțiile personale

VIII.1. Contribuții teoretice

1. Parcurgerea literaturii de specialitate din domeniul analizat , cu mențiunea că foarte puține date din literatura română au fost obținute pentru subiectele legate de poluanții rezultați din arderea deschisă a cauciucului , de metodele de valorificare , de procedeele de devulcanizare , respectiv de evaluarea unei instalații de reciclare a cauciucului ; în consecință , acestea sunt subiecte pur teoretice sau cvasinecunoscute la nivel național .

2. Abordarea integrată a componentelor de mediu apă, aer , sol , pânză freatică , pentru determinarea potențialului poluant al instalației de regenerare a cauciucului , precum și al deșeurilor de cauciuc depuse în depozit .

3. Stabilirea poluanților care pot rezulta în urma devulcanizării cauciucului , în vederea unei evaluări cât mai corecte a instalației , având în vedere faptul că unii dintre poluanți nu au mai fost analizați până în prezent (ex. Acroleina , COV) .

4. Stabilirea unei metode de reducere a compușilor organici volatili care rezultă din devulcanizarea cauciucului .

VIII.2. Contribuții experimentale și privind aplicabilitatea lucrării

1. Introducerea experimentală în rețelele de regenerat a uleiului uzat , care poate fi valorificat material alături de deșeurile de cauciuc , rezultatele analizelor de laborator confirmând acest aspect ; în plus , pe lângă faptul că sunt valorificate două deșeuri , substituirea păcurii sau a uleiului aromatic cu ulei uzat ieftinește regeneratul .

2. Utilizarea compusului DMO (folosit în industria de extracție hidrocarburi) pentru dezemulsionarea amestecului bifazic apă-ulei uzat , condiție de calitate esențială pentru ca deșeul să poată fi introdus în procesul de devulcanizare .

3. Introducerea produsului SPILL SORB pentru a elimina irizațiile de produs petrolier din hable de apă uzată rezultată din spălarea efluentului gazos al instalației de regenerare cauciuc .

4. Evaluarea depozitului de deșuri de cauciuc din punctul de vedere al componentelor de mediu apă de suprafață , apă freatică și sol , fiind esențială conformarea acestuia cu cerințele Directivei 1999/31/CE privind depozitarea deșeurilor , transpusă prin HG 349/2005 .

5. Evaluarea instalației de devulcanizare din punctul de vedere al emisiei de poluanți în atmosferă și al dispersiei acestora , aceste elemente fiind definitorii în stabilirea neconformităților , respectiv încadrarea în normele legale .

6. Evaluarea instalației de epurare pentru efluentul instalației de spălare gaze reziduale rezultate de la regenerarea cauciucului , astfel încât apele uzate să poată fi evacuate în canalizarea municipală , conform NTPA 002/2005 .

Bibliografie

- [1] * * * Asociația Experților de mediu , Compușii organici volatili : mediul și sănătatea , București , 2004
- [2] * * * Commonwealth Department of Environment , A National Approach to Waste Tyres , Australia , 2001
- [3] * * * Conferința VALDESCIM , Valorificarea deșeurilor în industria cimentului , București , 2005
- [4] * * * Center for Disease Control and Prevention, Aedes albopictus Infestation – United States, Brazil, Morbidity and Mortality Weekly Report , 1986
- [5] * * * Department of Primary Industries , Water and Environment , Best Practice Environmental Management of Waste Tyres – Storage , Transport , Reuse , Reprocessing , and Disposal , Tasmania , 2002
- [6] * * * Directiva VDI 3674, Purificarea gazului rezidual prin adsorbție: gaz de proces și purificarea gazelor reziduale – solvenți, Düsseldorf, 1998
- [7] * * * Ordonanța de Urgență nr. 170/2004 , privind gestionarea anvelopelor uzate
- [8] * * * HG 856/2002 , privind evidența gestiunii deșeurilor și aprobarea listei cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase
- [9] * * * Ordinul MAPPM nr. 462/1993 privind Condițiile tehnice pentru protecția atmosferei și Norme metodologice privind determinarea emisiilor de poluanți atmosferici produși de surse staționare
- [10] * * * Open – ended Working Group of the Basel Convention on the Control of Transboundary Movments of Hazardous Wastes and Their Disposal , Revised Technical Guidelines on Environmentaly Sound Management of Used Tyres , Geneva , 2007
- [11] * * * Ordinul MAPPM nr. 756/1997 – Reglementări privind evaluarea poluării mediului
- [12] * * * Enciclopedia de Chimie , vol. 6 , Polimeri , Editura Științifică și Enciclopedică , București , 1989 , p. 101-102
- [13] * * * History of Natural Rubber , International Rubber Research and Development , 1997
- [14] * * * Ministerul Economiei și Finanțelor – Direcția Generală Politică Industrială și Competitivitate – Direcția Reciclarea Materialelor , Valorificarea anvelopelor uzate , benefică pentru economie și mediu , București , 2007
- [15] * * * OECD Emission Scenario Document - Aditives in the Rubber Industry , Federal Environmental Agency , Berlin , Germany , March , 2003 , p. 9-10

- [16] * * * The Environmental Council , Seeking Solutions for Waste Tyres , London 2004
- [17] * * * University of Rhode Island, Office of Mosquito Abatement Coordination, Mosquitoes, Disease and Scrap Tires , 2001
- [18] * * * US Environmental Protection Agency , Scrap Tyre Technology and Markets , 1993
- [19] * * * US National Institute for Occupational Safety and Health, Department of Health and Human Services, Crumb-Rubber Modified Asphalt Paving : Occupational Exposures and Acute Health Effects , 2001 ,
- [20] * * * US Department of Environmental Protection , Tyre Dumps : Risks and Dangers , 2006
- [21] * * * World Business Council on Sustainable Development / SINTEF , Formation and Release of POP's in the Cement Industry, , 2006
- [22] * * * Waste Management Board , Used Tyres Strategy for Western Australia , 2005 , p. 19
- [23] Achternbosch A. , Heavy Metals in Cement and Concrete resulting from the Co-incineration of Waste in Cement Kilns , GMBH, Karlsruhe , 2003
- [24] Avogadro A. , Raganini R.C , Technologies for environmental cleanup : soil and groundwater , Kluwer Academic Publishers , 1992
- [25] Arastoopour H. , Process for Recycling of Rubber Materials , US Patent 5 , 904 , 885 , Illinois Institute of Technology , 1999
- [26] Adhikari B. , Maiti S. , Reclamation and Recycling of Waste Rubber , Progress in Polymer Science , 2000
- [27] Ahmed R. , Klundert A. , Lardinois I , Rubber Waste – Options for Small Scale Resource Recovery , ECOSAN , 1996
- [28] Bebb R.L. , , Chemistry of Rubber Processing and Disposal , Environmental Health Perspective , 1976
- [29] Benko D.A. , Beers R.N. , Surface Devulcanization of Cured Rubber Crumb , Goodyear Tyre & Rubber Company , 2002
- [30] Boron T. , Roberson P. , Klingensmith W. , Ultrasonic Devulcanization of Tyre Compounds , Tyre Technology International , 1996
- [31] Baranwal K. , Klingensmith W. , Recycling of Rubber : An Overview , Rubber World , vol. 218 , 1998 , p. 41 .
- [32] Birkholtz D.A., Belton L. K. , Guidotti T.L. , Toxicological Evaluation for the Hazard Assessment of Tyre Crumb for use in Public Playgrounds , Journal of the Air & Waste Management Association , vol. 53 , 2003

- [33] Baker C. , History and Developments in the Natural Rubber Industry , Materials World , vol. 5 , 1997 , p. 14-15
- [34] Bhowmick A. , Malcolm M.H. , Rubber Products Manufacturing Technology , New York , 1994 , p.2
- [35] Baumach G. , Păstrarea aerului curat , Ediția a 3 a , Editura Springer , 1993 , p. 57
- [36] **Blidea I.L.** , Crăc L. , Giorgi N. , Impactul produs asupra mediului de deșeurile din cauciuc , Scientific Conference , 10th Edition , Section 5 , Environmental Engineering , Editura Academica Brâncuși Tg-Jiu , 2005
- [37] **Blidea I.L.** , Crăc L. , Giorgi N. , Inițiative în reducerea impactului deșeurilor industriale și menajere în județul Gorj , Scientific Conference , 9th Edition , Section 6 , Environmental Engineering , Editura Academica Brâncuși , Tg-Jiu , 2004
- [38] **Blidea I.L.** , Crăc L. , Giorgi N. , Armonizarea legislației din România cu legislația UE în domeniul protecției mediului , Scientific Conference , 9th Edition , Section 6 , Environmental Engineering , Editura academica Brâncuși , Tg-Jiu , 2004
- [39] **Blidea I.L.** , Implementation Plan , Implementation Costs for Directive 1999/13/EC on the Limitation of Emissions of Volatile Organic Compunds due to the use of Organic Solvents in Certain Activities and Installations , in Gorj Couty , Scientific Reunion of the Special Program of the Alexander von Humboldt Foundation Concerning the Reconstruction of the South Eastern Europe , Editura Politehnica Timișoara , 2005
- [40] **Blidea I.L.** , Anvelopele uzate – modalități de reducere a impactului produs asupra mediului , Universitatea Politehnica Timișoara , Simpozionul Omul și Mediul , Timișoara , 2004
- [41] **Blidea I.L.** , Crăc L. , Giorgi N. , Metode de valorificare a deșeurilor de cauciuc , Sesiunea de Comunicări Științifice cu Participare Internațională , Globalizare și Identitate , Secțiunea 3 , Energie , Ecologie și Protecția Mediului , Tg -Jiu , 2006
- [42] **Blidea I.L.** , Giorgi N. , Crăc L. , Evaluarea emisiilor de poluanți rezultați de la regenerarea deșeurilor de cauciuc , Scientific Conference , 12th Edition , Section 5 , Environmental Engineering , Editura Academica Brâncuși , Tg-Jiu 2007,
- [43] **Blidea I.L.** , Giorgi N. , Crăc L. , Încălzirea globală- problemă europeană și mondială, Scientific Conference , 12th Edition , Section 5 , Environmental Engineering , Editura Academica Brâncuși , Tg-Jiu 2007,
- [44] **Blidea I.L.** , Giorgi N. , Crăc L. , Emisii de poluanți rezultați din activități antropice în municipiul Tg-jiu, Scientific Conference , 12th Edition , Section 5 , Environmental Engineering , Editura Academica Brâncuși , Tg-Jiu 2007

- [45] **Blidea I.L.** , Giorgi N. , Crăc L , Gestionarea deșeurilor menajere în județul Gorj, Scientific Conference , 12th Edition , Section 5 , Environmental Engineering , Editura Academica Brâncuși , Tg-Jiu 2007
- [46] **Blidea I.L.** , Giorgi N. , Crăc L , Environment pollution and atmosphere legislative framework at S.C. Complex Energetic Turceni S.A. - Gorj County, Simpozion internațional EPC, Timișoara 2007
- [47] **Blidea I.L.**, Impactul produs asupra mediului prin depozitarea necontrolată a deșeurilor din cauciuc , Referat I Teză doctorat, Timișoara, mai 2005
- [48] **Blidea I.L.**, Metode de valorificare și minimizare a deșeurilor din cauciuc, Referat II Teză doctorat, Timișoara, decembrie 2005
- [49] **Blidea I.L.**, Cercetări teoretice și experimentale privind reducerea emisiilor de noxe din procesul de regenerare a deșeurilor din cauciuc , Referat III Teză doctorat, Timișoara, decembrie 2006
- [50] Coran , A.Y. – Vulcanization , Internal Technical Review , Monsanto Chemical Company , 1988 , pag. 24
- [51] Clark C. , Meardon K. , Burning Tyres for Fuel and Tyre Pyrolysis : Air Implications , Control Technology Center , 1991 , p. 58
- [52] Cook A. , Health Impact Assessment Report on proposal to substitute chopped tyres for some of the coal as fuel in cement kiln , Department of Public Health and Epidemiology , University of Birmingham. , 2002 , p. 118
- [53] Caltrans A. , Asphalt Rubber Usage Guide , Materials Engineering and Testing Services , 2003
- [54] Davis W. , A Brief History of Rubber , One River , 1996 , p. 9-10
- [55] Dennis D. , Report on Test Burning of Tyre Derived Fuel in Solid Fuel Combustors , 1991,p. 62
- [56] Dierkes W.K. , Recent Research Developments in Macromolecules , nr. 7 , 2003, p. 109
- [57] Diao B. , Isayev A.I. , Levin Yu.V. , Basic Study of Continuous Ultrasonic Devulcanization of Unfilled Silicone Rubber , Rubber Chemistry and Technology , vol.72 , 1999 , p.152
- [58] Ewall M. , Nicholson K. , Hazardous Waste and Tyre Incineration in the US and Mexican Cement Industries : Environmental and Health Problems, Energy Justice Network , 2005
- [59] Ewers D. , Rubber Education : A Short History , a Long Future , Rubber Chemistry & Technology

- [60] Engleman V.S. , Screening of VOC Control Technologies : Technologies Options and Comparative Costs , Science Applications International Corporation , San Diego , 1990 , p. 160
- [61] Fath A. Michael , Vulcanization of Elastomers , Rubber Chemistry , 1993
- [62] Figueiredo M. , Dengue in Brazil: Past, Present and Future Perspective , *Dengue Bulletin*, World Health Organization , 2004
- [63] Fukumori K. , Recycling Technology of Tyre Rubber , Society of Automotive Engineers of Japan , JSAE Review , vol. 23 , 2002 , p. 259
- [64] Fix S. R. , Microwave Devulcanization of Rubber, *Elastomerics* , vol. 112 , 1980 , p. 39-40
- [65] Franta I. , Elastomers and Rubber Compounding Materials : Manufacture , Properties and Applications , Elsevier Science , 1989 , p. 27
- [66] Hoffman U. , Rubber and the Environment , International Rubber Study Group , 1997
- [67] Holst O. , Stenberg B. , Biotechnological Possibilities for Waste Tyre Rubber Treatment , Biodegradation , vol. 9 , 1998 , p. 301
- [68] Hong C.K. , Isayev A.I. , Continuous Ultrasonic Devulcanization of Carbon Black-Filled NR Vulcanizates , *Journal of Applied Polymer Science* , vol.79 , 2001 , p. 234
- [69] Hylands K. N. , Shulman V. , Civil Engineering Applications of Tyres , Reporting VR5 , Viridis , 2003
- [70] Harte J. , Holdren C. , Toxics A to Z . A guide to every day pollution hazards , Oxford , 1984
- [71] Hunt L. K. , Kovalak R.R. , Devulcanization of Cured Rubber , US Patent 5 , 891 , 926 , Goodyear Tyre and Rubber Company , 1999
- [72] Yamaguchi E. , Waste Tyre Recycling , Master of Engineering Project, University of Illinois , Urbana-Champaign , 2000
- [73] Isayev A.I. , Chen J. , Tukachinsky A. , Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubbers , *Rubber Chemistry and Technology* , vol 68 , 1995 , p. 267
- [74] Isayev A.I , Recycling of Elastomers , *Encyclopedia of Materials* , Elsevier Science , Amsterdam , 2001 , p. 247
- [75] Ionel I. , Dispersarea noxelor , teorie și aplicații , Editura Politehnica Timișoara , 2000 , p.
- [76] Juma M. , Korenova Z. , Pyrolysis and Combustion of Scrap Tyres , *Institute of Chemical and Environmental Engineering* , Bratislava , 2006 , p. 26
- [77] Kovak F. J. , Tyre Technology , Goodyear Tyre and Rubber Company , 1973 ,

- [78] Khait K. , New Used Tyre Recovery Process for Value –Added Products , American Chemical Society Rubber Division , 1994 .
- [79] Kobayashi M. , Analysis of Northern Distribution of *Aedes albopictus* in Japan by Geographical Information System , Journal of Medical Entomology, 2002
- [80] Kavabata N. , Okuyama B. , Yamashita S. , Reclamation of Vulcanized Rubber by Chemical Degradation , Journal of Applied Polymer Science , 1981 , p. 141
- [81] Keursten G.T. , Groenevelt P.H. , Biodegradation of Rubber Particles in Soil , Biodegradation , vol. 7 , 1996 , p.329
- [82] Kleps T. , Piaskiewicz M. , Parasiewicz W. , The use of Thermogravimetry in the Study of Rubber Devulcanization , Journal of Thermal Analysis Calorimetry , vol. 60 , nr. 1 , 2000
- [83] Klingensmith W. , Best Practices in Scrap Tyres and Rubber Recycling , RETAP , 1996 , p. 98
- [84] Lohse J. , Schnabel J.W. , Expertise on the Environmental Risk Associated with the Co-incineration of Wastes in the Cement Kiln , Okopol Institut fur Okologie und Politik GMBH , 2001
- [85] Leary M. , Patterson L.M. , Evaluation of Waste Tyres Devulcanization Technologies , Integrated Waste Management Board , 2004
- [86] Lagrone B.D. , Reclaiming of Elastomers , Conservation and Recycling , vol. 9 , 1986 , p. 359
- [87] Lăcătușu R. , Ghelase I. , Asupra abundenței metalelor grele în sol , Mediul Înconjurător , vol. III ,nr. 4/1992
- [88] Myers R.D. , Rubber Devulcanization Process , US Patent , 5,602,186 , Exxon Research and Engineering Company , 1997
- [89] Manolea Gh. , Invențiile și istoria lor , Univers Ingineresc , 2007 , p. 15-16
- [90] Mărculescu B. , Vasilescu D.S. , Butac L.M. , Fizica compușilor macromoleculari , vol. 1 , Proprietățile polimerilor , Editura Politehnica Press , 2004
- [91] MCINNES, R. G.: Explore New Options for Hazardous Air Pollutant Control , Chemical Engineering Progress, 1995 , p. 103
- [92] Moore J. , Some Chemical and Physical Properties of Rubber , British Journal of Applied Physics , 1950
- [93] Morton M. , From Rubber Chemistry to Polymers , Rubber Chemistry and Technology , 62 , nr. 1 , 1989 , pag. 370
- [94] Manatu M.T. , Reprocessing Technologies for Tyres , Development of a Regional Waste

Recovery , New Zealand , 2005

[95] Moore C.G. , Mitchell C.J. , *Aedes albopictus* in the United States: Ten-Year Presence and Public Health Implications , *Emerging Infectious Diseases*, 1997

[96] Meneses E. , Evaluation of the Emissions from the Thermal Degradation of Tyres , Rio de Janeiro , 2006

[97] Manuel H. J. , Dierkes W.K , *Rapra Review Reports* , Vol. 9 , nr. 99 , 2003

[98] Mark J. E. , Erman B. , *Science and Technology of Rubber* , Academic Press , 1994

[99] Morin J.E. , Farris R.J. , Recycling of 100 % Cross-Linked Rubber Powder by High Temperature High Pressure Sintering , US Environmental Technology Institute , 2001 , p. 145

[100] Milani M. , Model Compound Studies of the Devulcanization of Rubber via Phase Transfer Catalysis , *Polymer Reaction Engineering* , vol. 9 , 2001 , p. 36

[101] Mănescu S. , Manole C. , Diaconescu M. L. , *Chimia sanitară a mediului* , Editura Medicală , București , 1994

[102] Makarov V.M. , Drozdovsky V.F. , *Reprocessing of Tyres and Rubber Waste : Recycling from the Rubber Products Industry* , Ellis Horwood Series in Applied Science , 1991 , p. 115

[103] Negoiu D. , Kriza A. , *Poluanți anorganici în aer* , Editura Academiei RSR , București , 1979

[104] Nicolaescu I., Pria I. , Mehr B. , *Fabricarea anvelopelor si a camerelor de aer* , Editura Tehnica Bucuresti , 1988

[105] Novotny D.S. , *Microwave Devulcanization of Rubber* , Goodyear Tyre and Rubber Company , 1978

[106] Napoli A. , Soudais J. , Lecomte D. , *Scrap Tyre Pyrolysis : Are the Effluents valuable products* , Elsevier Science , 1997 , p. 15

[107] Neag Gh. , Culic A. , Varraes G. , *Soluri și ape subterane poluate* , Editura Dacia , 2001 , p. 56

[108] Ohm F. Robert , *Review of Antiozonants* , *Rubber Chemistry* , 1993

[109] Okuda M. , Hatano Y. , *Japanese Patent Application* , 62 , 121 , 741 , 1987

[110] Olinescu R. , Greabu M. , *Mecanisme de apărare a organismului împotriva poluării chimice* , Editura Tehnică , București. , 1990 , p. 27

[111] Pintilie S. , Pascu V. , *Tehnologia prelucrării cauciucului* , Editura Didactica si Pedagogica , Bucuresti , 1969

[112] Pria I. , Ababei V. , Hritcu Z. , *Prelucrarea cauciucului* , Editura Didactica si Pedagogica , 1961

- [113] Playdon M. , The Prevention and Management of Scrap Tyre Fires , NFTA , 2004
- [114] Passant N.R. , Source Inventories and Control Strategies for VOC , Royal Society of Chemistry , 1997
- [115] Rusu M. , Rusu D.L , Tehnologii de prelucrare a polimerilor , Editura Dosoitei , Iași , 1995 , p.109-111
- [116] Reisman J.I. , Lemieux P.M. , Air Emissions from Scrap Tyre Combustion , Environmental Protection Agency , 1997 , p. 112-113
- [117] RENTZ, O.; NUNGE, S.; LAFORSCH, M.; HOLTSMANN, T.: Technical Background Document for the Actualisation and Assessment of UN/ECE Protocols related to the Abatement of the Transboundary Transport of Volatile Organic Compounds from Stationary Sources; Report of the Task Force on the Assessment of the Abatement of the Transboundary Transport of Volatile Organic Compounds from Stationary Sources, Karlsruhe, September 1999
- [118] Raicea E. , Laslu G.M. – Aspecte economice ale protecției mediului industrial , Editura SC LIBRA VOX SRL , Bucuresti 2003 , p. 96-97
- [119] Rodriguez M , Laresgoiti M.F. , Cabrero M.A. , Pyrolysis of Scrap Tyres , Fuel Processing Technology , vol. 72 , 2001 , p. 22
- [120] Rojanschi V. , Ghid privind proceduri de mediu în activitatea de autorizare , București , 1999
- [121] See P.W. , Natural Rubber and Synthetics , 1972
- [122] Shaefer J.R. , Dynamics Properties of Rubber , Rubber Chemistry & Technology , 1995
- [123] Schwartz S. , Environmental and Health Consequences from Using Tyres as Fuel : Health Risk Assessment , Domestic Markets for California Used and Waste Tyres 1998
- [124] Suryanarayanan B. , Chemical Engineering World , 29 , pag. 57-59
- [125] Straube G. , Method for Reprocessing Scrap Rubber , US Patent , 5 , 275 , 948 , Holzemann Metallverarbeitung GmbH , 1994
- [126] Sunthonpagasit N. , Hickman H.L. , Manufacturing and Utilizing Crumb Rubber from Scrap Tyres , MSW Management , vol. 13 , 2003 , p. 68
- [127] Szilard J.A. , Reclaiming Rubber and other Polymers , Noyes Data Corporation , London , 1973
- [128] □tefănescu T. , Mehr B. , Materiale plastice , 15 , nr. 1 , 1977
- [129] Ungureanu C , Ionel I. , Oprea –Stănescu P.D. , Gruescu V. , Gestionarea integrată a deșeurilor municipale , Editura Politehnica Timișoara , 2006 , p. 46 , 168

- [130] Uberoi M , Mohit A. , Choosing the Right VOC Emission Control Technology , Products Finishing , US , 2000 , p. 98
- [131] T. Volintiru , Ghe. Ivan – Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor , Editura Tehnica Bucuresti , 1974 , pag. 285-286
- [132] D.S. Vasilescu , N. Verbancu , N. Carlan , Cartea operatorului din industria prelucrării cauciucului , Editura Tehnica Bucuresti , 1981
- [133] Vipin R. , Devulcanization of NR Based Latex Products for Tyre Application , University of Twente , 2005
- [134] Warner W.C. , Methods of Devulcanization , Rubber Chemistry and Technology , vol. 67 , 1994 , p.559
- [135] Williams G.R. , The Biodeterioration of Vulcanized Rubbers , International Biodeterioration , vol. 22 , 1986 , p.307
- [136] Williams P. , High Value Products from the Pyrolysis of Scrap Tyres , Engineering and Physical Science , 2000 , p. 97
- [137] Williams P.T. , Cunliffe M. , Brindle A.J. , Enhanced Pyrolysis Processing of Scrap Tyres , Journal of the Institute of Energy , London , 2001