

**UNIVERSITATEA DIN PETROȘANI  
ȘCOALA DOCTORALĂ**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**ABORDAREA SISTEMICĂ A UTILIZĂRII CALCARELOR  
MAGNEZIENE ÎN PROTECȚIA MEDIULUI  
ȘI STABILIREA EFICIENȚEI ECONOMICE**

**- REZUMAT -**

**Conducător științific**

**Prof.univ.dr.ing SANDA KRAUSZ**

**Doctorand**

**Ec. ADRIANA IOANA DONEA (CIOCAN)**

**Petroșani – 2018**

## SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

În prezent calcarele magneziene sunt utilizate în cantități mari în industria siderurgică, a materialelor de construcții, în industria sticlei și în protecția mediului înconjurător, însă gradul lor de procesare în toate instalațiile din țara noastră este minimal, constând preponderent doar în operațiuni fizice de mărunțire și clasare. Calcarele magneziene sau dolomitice reprezintă varietăți cu conținuturi ridicate de carbonat de magneziu, ce pot ajunge la 20-25 %. Ele au o gamă largă de utilizări, pentru acestea fiind impuse conținuturi limită de  $\text{CaCO}_3$  și de  $\text{MgCO}_3$ .

Mineralele purtătoare de magneziu, foarte larg răspândite pe suprafața globului prezintă o importanță deosebită datorită domeniilor de utilizare din ce în ce mai numeroase, reprezentând un potențial „salvator” al planetei. În urma unor operațiuni de transformare care pun în evidență oxidul de magneziu reactiv (magnezia reactivă), mineralele magneziene pot constitui sursa de bază în obținerea unor materiale de construcții speciale, absorbante de  $\text{CO}_2$  din atmosferă, reducând astfel efectul de seră la care asistăm în prezent nepucincioși, constituindu-se astfel într-un fel de „plămân artificial” al planetei noastre.

Considerate „panaceu universal” pentru sănătatea mediului înconjurător, calcarele magneziene sunt utilizate în ponderea cea mai mare (cca 60%) în acest domeniu, cu efecte benefice pentru toate componentele mediului – apă, aer, sol – în condiții de eficiență economică evidentă, în funcție de tehnologia de procesare adoptată. În ultimii ani s-a pus în evidență efectul remarcabil al prezenței oxidului de magneziu în diferite materiale pe bază de calcare. Domeniile de utilizare ale acestora sunt multiple, pornind de la obiective industriale continuând cu agricultura și terminând cu industria farmaceutică și protecția mediului înconjurător.

Pornind de la aceste considerente, tematica lucrării abordează un studiu pe baza căruia se stabilesc posibilitățile de utilizare a acestor proprietăți deosebite ale calcarelor magneziene, într-un sistem integrat care cuprinde trei faze distincte: procesarea calcarelor, epurarea avansată a apelor reziduale menajere și ameliorarea solurilor acide din țara noastră, știut fiind că avem cca 2 milioane de hectare (23 % din suprafața agricolă a țării) de soluri acide cu pH-ul cuprins între 4,5 - 5 (*Hera, 2005*).

Pe baza cercetărilor, îmi propun ca deziderat elaborarea unei tehnologii complexe, inovative de procesare a calcarelor magneziene pentru obținerea unui concentrat bogat în oxid de magneziu.

Prin intermediul studiului și a cercetărilor ce vor fi efectuate, îmi propun atingerea a două mari deziderate legate de protecția mediului înconjurător, respectiv:

- Reducerea cât mai eficientă a conținuturilor de nutrienți din apele menajere (ioni  $\text{NO}_3^-$  și  $\text{PO}_4^{3-}$ ) până la valori la care este admisă deversarea apelor reziduale menajere în emisari. Prin utilizarea oxidului de magneziu în procesul de reținere a nutrienților se obține un precipitat cunoscut sub denumirea de „ștruvit” (fosfatul dublu de magneziu și amoniu). În țara noastră acest procedeu a fost obiectul a numeroase cercetări, dar el nu este aplicat la scară industrială la nici o stație de epurare a apelor reziduale menajere de pe lângă aglomerările urbane.
- Utilizarea acestui precipitat în amestec cu calcarul dolomitic, în calitate de fertilizator, neutralizator al solurilor cu caracter acid din agricultură, pentru reintroducerea în circuitul agricol a unor suprafețe cât mai mari.

În domeniul utilizării calcarelor magneziene în agricultură, în țara noastră există extrem de multe studii de cercetare prin care se evidențiază efectul benefic al prezenței magneziului în sol pentru diverse culturi, dar în prezent există omologat un singur produs denumit DelCaMag, care este dolomită micronizată de Delnița (Harghita) ce este valorificată ca atare în hrana animalelor și îmbogățirea solului în calciu și magneziu prin anumite doze recomandate de producător. Pornind de la considerentele științifice care stabilesc dozele necesare de Mg pentru

diferite culturi se poate concluziona că în orice zone afectate de emisii mari de bioxid de sulf și bioxid de carbon, calcarele dolomitice care conțin în medie 19-25% MgO, pot fi utilizate ca ameliorator și fertilizator a solurilor afectate de ploile acide care se formează în astfel de zone poluate. Pe baza analizei cercetărilor elaborate în acest domniu, devine obiectiv principal al lucrării mele, stabilirea unei tehnologii ciclice de protecția mediului pentru producerea unui fertilizator organo-mineral ce poate rezolva două mari probleme de mediu: ameliorarea solurilor acide și diminuarea excesului de nutrienți (ioni fosfat și azotat) din apele reziduale menajere.

Un alt obiectiv la fel de important, îl constituie analiza economică a noii tehnologii propuse, astfel încât eficiența exploatării, procesării și valorificării complexe a unui zăcământ de calcare magneziene să fie maximă. Efectele benefice ale intervențiilor în protejarea mediului înconjurător sunt de cele mai multe ori greu cuantificabile din punct de vedere economic, dar în acest caz, prin “înlănțuirea” a cel puțin trei “verigi tehnologice” distincte, preconizez că și beneficiile economice vor fi maxime.

Ceea ce constituie un aspect total original al acestei lucrări este abordarea sistemică a tehnologiei complexe de procesare calcare, epurare ape reziduale menajere și fertilizare soluri acide. Analiza economică detaliată cuprinde aplicarea interdisciplinară a rezultatelor obținute în fiecare etapă.

Efectele benefice ale intervențiilor în protejarea mediului înconjurător sunt de cele mai multe ori greu cuantificabile din punct de vedere economic, dar în acest caz, prin “înlănțuirea” a cel puțin trei “verigi tehnologice” distincte, preconizez că și beneficiile economice vor fi maxime. Ca obiective secundare se pot enumera:

- Studiul aprofundat al caracteristicilor fizico-chimice și al mecanismelor ce stau la baza acțiunii calcarelor magneziene în procesul de epurare a apelor reziduale menajere;
- Elaborarea tehnologiei de procesare care să permită obținerea unui concentrat bogat în oxid de magneziu ce va fi utilizat în procesul de epurare în vederea reducerii conținutului de nutrienți;
- Studiul acțiunii fertilizatorului organo-mineral bogat în magneziu și calciu, asupra solurilor acide și asupra diferitelor tipuri de culturi;
- Găsirea celor mai adecvate criterii de eficiență economică pentru abordarea sistemică a noii tehnologii inovative propuse.

O primă definiție a noțiunii de sistem este dată în antichitate de către Aristotel, esența acestei prime definiții dezvoltându-se în timp prin afirmația că “*întregul este mai mult decât suma părților*”. În esență, sistemul reprezintă “un ansamblu de fenomene, obiecte, procese, ființe sau grupuri, interconectate printr-o mulțime de relații reciproce cu mediul înconjurător, care acționează în comun pentru realizarea unor obiective bine stabilite”, adică reprezintă “un număr de părți componente care interacționează în scopul îndeplinirii unei funcții comune”. (Pascu, 2001).

Analiza sistemică are ca rezultat direct conducerea eficientă a unui proiect sau sistem economic, aplicând metode economico-matematice cu ajutorul tehnicii de calcul. Ultima parte a lucrării constă în investigarea resurselor oferite de două sisteme tehnologice înlănțuite cu multiple interdependențe între ele (ele decurg una din alta) și interpretarea rezultatelor acestor investigații de natură economică.

Este bine cunoscut faptul ca tehnologiile elaborate în vederea protecției mediului înconjurător (apă, aer, sol) sunt în general nerentabile, beneficiile asupra mediului fiind dificil de cuantificat din punct de vedere financiar.

Pornind de la acest considerent, abordarea sistemică a două variante tehnologice de valorificare complexă a calcarelor magneziene, cu stabilirea criteriilor de eficiență economică pune la dispoziția oricărui investitor un răspuns la întrebarea: “dacă investesc în acest

zăcământ de calcar magnezian, care este tehnologia ce îmi asigură un profit maximal și sigur în timp.

Primele două capitole și o mică parte din capitolul III sunt destinate prezentării generale a caracteristicilor calcarelor magneziene existente în țara noastră, domeniile de utilizare ale acestora, bazele teoretice ale proceselor și procedeele de epurare a apelor reziduale menajere precum și principalele tehnologii de procesare a calcarelor la nivel național și mondial cu obținerea de concentrate bogate în oxid de magneziu, până la obținerea magneziului metalic.

## **CAPITOLUL I - POSIBILITĂȚI DE UTILIZARE A CALCARELOR MAGNEZIENE ÎN PROTECȚIA MEDIULUI**

Dolomita, sub toate formele sale de prezentare în natură, este un mineral atractiv economic, deoarece zecile domenii de utilizare o impun pe piață, iar tehnologiile de valorificare nu sunt foarte complicate și nu necesită investiții majore, decât în cazul când se dorește extragerea din dolomită a magneziului metalic. Dolomita este înnobilită de prezența brucitului (hidroxidul de magneziu), care prin proprietățile sale deosebite conduce la creșterea conținutului de MgO reactiv, ceea ce conduce la lărgirea gamei de utilizări, atât în industrie, dar și în agricultură sau protecția mediului, transformând calcarele dolomitice cu brucit într-un panaceu universal pentru protejarea mediului înconjurător.

Din România sunt prezentate caracteristici ale principalelor zăcăminte de dolomită de la Teliuc, Mahmudia, Voșlobeni, Pârâul Cailor, dar și a celui mai mare zăcământ de calcare brucitice din Europa, de la Budureasa (jud. Bihor), estimat la cca 110 milioane tone, cu conținuturi de MgO cuprinse între 20-25% , care este amănunțit explorat și așteaptă să fie pus în exploatare. În acest sens, a fost elaborată și brevetată o tehnologie de obținere a oxidului de magneziu prin solubilizarea calcarelor brucitice cu CO<sub>2</sub>, fiind posibilă extragerea MgO cu o puritate mai mare de 98%.

### **Domenii de utilizare a calcarelor magneziene**

Există peste 60 de minerale purtătoare de magneziu, dar dintre cele mai cunoscute și cu importanță economică, sunt următoarele grupe de minerale:

- Carbonați (**magnezita**, hidromagnezita, huntitul și **dolomitul**);
- Săruri/săruri duble (carnalitul, kieseritul, langbeinit și epsomit);
- Silicați (olivină, serpentină, antigorit, talc și sepiolit);
- Hidroxizi (**brucitul**, spinel)

### **Utilizări în diverse ramuri industriale**

a) În metalurgie calcarul se folosește pe scară largă și este unul din produsele tehnologic necesare, care participă la majoritatea proceselor de extracție a metalului din minereu. Pentru producerea unei tone de oțel sau de fontă se utilizează cca 50 kg de var nestins.

b) La fabricarea cimentului se utilizează cantități mari de calcar brut sau de var care, în funcție de rețeta de fabricație, intră în compoziția diferitelor sortimente de cimenturi. La fabricarea cimentului, componentele de bază sunt calcarul, argila (marna) și alumino silicați de fier, proveniți din cenuși sau zguri de la prăjirea piritelor.

c) Fabricarea varului este un domeniu industrial deosebit de important. Varul reprezintă resursa de calciu și magneziu pentru multe domenii de activitate. Acesta se obține prin procesarea termică a diferitelor sorturi de calcare asociate cu dolomite sau brucit. Calcinarea se realizează în cuptoare rotative (orizontale) sau verticale, acestea având trei funcții: încălzirea calcarului până la 1100°C, descompunerea prin calcinare a calcarului în CaO cu degajare de CO<sub>2</sub> și răcirea CaO până sub 100°C.

*d) Calcarul în construcții civile și de drumuri* . Calcarul reprezintă o componentă principală, atât pentru straturile de fundație cât și pentru straturile de asfalt. Calcarul este un material ideal și pentru construcția de drumuri locale, datorită proprietăților foarte bune de compactare și a rezistenței la îngheț-dezghet asemănătoare cu a rocilor vulcanice.

*e) În industria sticlei*, calcarul reprezintă reactivul principal, deoarece aproape 30% din compoziția sticlei o reprezintă carbonatul de calciu din calcar. Calcarul trebuie să aibă un conținut scăzut de fier (nu mai mult de 0,2%, iar pentru veselă, nu mai mult de 0,3%), aceasta fiind o condiție obligatorie la obținerea sticlei incolore.

*f) În industria chimică*, calcarele dolomitice se utilizează pentru:

- prepararea magneziului electrolitic;
- obținerea oxidului de magneziu utilizat în industria chimică (la fabricarea creuzetelor rezistente la temperatură înaltă, a elementelor electrice de încălzit, la fabricarea cauciucului sintetic, la obținerea diverșilor catalizatori, la producerea agenților de decolorare, la fabricarea unor solvenți, pigment pentru obiecte din policlorură de vinil și material de umplură pentru vopsele etc);
- soda calcinată cu Mg se utilizează la producerea mătăsii artificiale (se obține acetatul de Mg care este utilizat la neutralizarea fibrelor de mătase artificială).

#### **Utilizarea calcarelor dolomitice în agricultură**

În agricultură, calcarele dolomitice se utilizează ca fertilizatori în ameliorarea solurilor acide și deoxidarea acestora. De asemenea, se utilizează în hrana animalelor (supliment nutritiv) sau ca aport de Ca și Mg în unele culturi de legume importante, pomi fructiferi și viță de vie.

Este important de menționat că în urmă cu doar câțiva ani (2013) a fost lansat pe piață un produs românesc denumit DelCaMag care dă rezultate uimitoare în agricultura românească și nu numai. Acest produs este dolomită de Delnița (jud. Harghita), care are o particularitate deosebită ce o face unică (cel puțin la nivel european). Dolomita de Delnița are o structură amorfă, între ionii de calciu și magneziu existând o legătură mult mai slabă decât în dolomita cristalină. Aceasta favorizează procesele de dizolvare în sol sau în suc gastric al animalelor, conducând la asimilarea mult mai rapidă a acestora.

#### **Utilizări în protecția mediului**

În protecția mediului, calcarele dolomitice sau derivate ale lor se utilizează în:

- tratarea gazelor de ardere de la termocentrale (desulfurare)
- tratamentul apelor reziduale menajere
- neutralizarea apelor acide
- recuperarea metalelor grele din ape reziduale industriale

## **CAPITOLUL II - PROCESE ȘI PROCEDEE DE EPURARE A APELOR REZIDUALE MENAJERE**

Pornind de la definirea apelor reziduale menajere, într-o primă parte sunt prezentate proprietățile fizice, chimice, organoleptice și biologice ale apelor, dar și cerințele calitative ce se impun de legislația în vigoare, apelor menajere epurate și deversate în emisar. S-a acordat o atenție deosebită descrierii principiului constructiv al unei stații de epurare a apelor reziduale menajere, cu prezentarea firului comun reprezentat de cele trei trepte de epurare, respectiv: epurarea primară (sau mecanică), epurarea secundară (sau biologică) și epurarea terțiară care poate fi mecano-chimică, mecano-biologică sau combinată.

Diferența dintre diferite tehnologii de epurare, este dată aproape întotdeauna de epurarea terțiară, care influențează în mod hotărâtor calitatea efluentului (apa epurată) evacuat în emisar, întrucât în această fază de epurare sunt reținuți și recuperați din ape nutrienții (azotați și fosfați) a căror reducere este aproape insignifiantă în fazele primară și secundară de epurare. Sunt prezentate procedee aplicate în străinătate în cadrul epurării terțiare și care sunt tendințele constructive ale diferitelor instalații utilizate. În străinătate aproape toate stațiile de epurare de pe lângă marile aglomerări urbane au și treapta terțiară de epurare care asigură eliminarea nutrienților din apele epurate deversate în emisar, iar în comunitățile mici se utilizează reactoare biologice sau de construcție specială care să asigure realizarea acestui deziderat.

Pentru România, se prezintă care este stadiul implementării Directivei Europene referitoare la epurarea apelor reziduale menajere. Din cele 2605 aglomerări identificate în România, 516 aglomerări sunt dotate cu sisteme de canalizare și doar 21 dintre ele sunt conforme cu cerințele Directivei 91/271/EEC. În anul 2011 au fost identificate 511 stații de epurare, dintre care numai 16 stații de epurare sunt conforme cu cerințele Directivei 91/271/EEC, pentru treapta secundară de epurare. Prin acest act normativ se impun maxim 10-15 mg N total/l și respectiv 1-2 mg P total/l. Aceste limitări nu pot fi asigurate într-o stație de epurare cu procedee convenționale de epurare a apelor uzate. Din acest motiv s-a urmărit adoptarea unei tehnologii care în funcție de caracteristicile apei uzate ce trebuie epurate și de condițiile locale de mediu să poată asigura un efluent corespunzător standardelor de calitate.

#### **Proprietăți ale apelor reziduale menajere și cerințe calitative impuse de legislația în vigoare**

*Apele reziduale menajere* (urbane) - reprezintă apele rezultate din gospodăriile populației, instituții publice și servicii care provin cu precădere din metabolismul uman și din alte activități menajere și igienico-sanitare. Aceste ape sunt poluate cu substanțe organice (detergenți, produse petroliere, pesticide), substanțe minerale (cloruri, amoniac), germeni patogeni, paraziți etc. În Directiva 91/271/CEE privind epurarea apelor reziduale urbane, definiția pentru ape uzate menajere este: "ape uzate de la așezări umane și servicii care sunt predominant rezultate din metabolismul uman și de la activitățile casnice".

#### **Aspecte teoretice ale proceselor ce stau la baza procedeelelor din fluxurile de epurare a apelor reziduale menajere**

Cunoașterea principalelor procese fizice, chimice și biologice este deosebit de importantă pentru stabilirea schemelor tehnologice de epurare a diferitelor tipuri de ape reziduale. Evident, datorită încărcăturii mari de substanțe organice, pentru domeniul epurării apelor reziduale menajere sunt importante procesele biologice. Acestea nu asigură decât în mică măsură îndepărtarea din ape a nutrienților (azotați și fosfați). În aceste condiții, orice soluții tehnice sau tehnologice alternative sunt binevenite. În România, prin normativul 91/271/EEC se impun maxim 10-15 mg N total/l și respectiv 1-2 mg P total/l apă menajeră epurată.

**Procesele fizice** sunt acelea în care substanțele poluante nu suferă, în cursul separării lor din apă, transformări în alte substanțe (*M.Negulescu ș.a., 1987*).

Principalele grupe de procese fizice au la bază procese unitare care se desfășoară sub acțiunea forțelor gravitaționale, centrifugale, sau fenomene de transfer din fază apoasă într-o altă fază. (*Sârbu R.I., 2008*).

Principalele procese fizice descrise în cadrul tezei sunt: sedimentarea sau decantarea, centrifugarea, filtrarea, reținerea pe grătare și site, epurarea prin membrane (osmoza, ultrafiltrarea și electrodializa), hidrociclonarea, flotația și transferul între faze.

**Procesele chimice** prezentate în lucrare și care se întâlnesc frecvent în stațiile de epurare a apelor reziduale menajere și industriale, sunt: coagularea și flocularea, precipitarea, neutralizarea, oxidarea și reducerea, schimbul ionic, epurarea galvanochimică

**Procesele biologice** stau la baza transformării impurităților organice din apele uzate de către o cultură de microorganisme, în produși de degradare inofensivi: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, alte produse și în masă celulară nouă numită biomasă (*Rittman B.E., McCarthy P.L, 2001*). Epurarea biologică continuă procesul tehnologic al epurării apelor uzate, urmând epurării mecanice.

**Procedee de îndepărtare a nutrienților.** Nutrienții în calitate de compuși ai azotului și fosforului au efecte de ordin igienic și estetic asupra apelor de suprafață. Există în prezent mai multe metode care vizează îndepărtarea ionului fosfat și amoniu din apele reziduale menajere.

Procedeele care s-a dovedit a fi cel mai fiabil pentru debitele mici de ape reziduale cu conținuturi de nutrienți s-a dovedit a fi precipitarea sub formă de fosfat dublu de amoniu și magneziu, compus cunoscut sub denumirea de ștruvit. (*Jaffer Y. et all, 1995*).

Compusul format este atât de greu solubil încât este folosit în practica analitică pentru dozarea magneziului. Reacția de precipitare este:  $Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} = MgNH_4PO_4$

Ștruvitul care se formează în aceste reacții, în cazul în care nu este contaminat cu metale grele, poate fi utilizat cu succes ca și îngrășământ chimic cu fosfor și amoniu. Compoziția chimică a ștruvitului pur este: NH<sub>3</sub> - 23,29%; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - 69,34% ; Mg<sup>2+</sup> - 7,37%.

**Tehnologii de procesare a calcarelor dolomitice aplicate în țară și străinătate.** În funcție de natura mineralelor și a rocilor din ganga intercalată în diferite depozite de dolomită, dar și de domeniul ulterior de valorificare, în fluxurile de procesare pot fi întâlnite diferite procedee și metode de concentrare care asigură îmbogățirea dolomitei. Pornind de la simplu spre complex, în continuare vor fi prezentate câteva fluxuri de procesare a dolomitelor, în funcție de destinația produselor finale obținute. Sunt prezentate principalele tehnologii de procesare a calcarelor dolomitice, de la obținerea dolomitei brute pe clase granulometrice, până la producerea varului sau extragerea magneziului metalic prin tehnologia Pidgeon (China), aplicată pentru obținerea a cca 95% din producția mondială de magneziu.

Partea experimentală cuprinde rezultate ale cercetărilor la faza de laborator de obținere a unui concentrat dolomitic bogat în MgO și a cercetărilor de limpezire a apelor reziduale menajere în sensul reducerii conținuturilor de nutrienți (azotați și fosfați).

### **CAPITOLUL III - CERCETĂRI EXPERIMENTALE VIZÂND POSIBILITATEA UTILIZĂRII CONCENTRATELOR DOLOMITICE ÎN EPURAREA APELOR REZIDUALE MENAJERE**

**Cercetări privind elaborarea tehnologiei de obținere a unui concentrat bogat în MgO, prin procesarea calcarelor dolomitice cu brucit – studiu de caz –**

Utilizarea calcarelor dolomitice cu brucit în stare brută este mult mai puțin eficientă în comparație cu folosirea unui concentrat cu un conținut mai ridicat de oxid de magneziu, care poate fi obținut prin aplicarea unei tehnologii de procesare a mineralizației inițiale. În cele ce urmează prezint cercetările efectuate în vederea elaborării unei asemenea tehnologii, reprezentând o primă etapă în sistemul de utilizare a calcarelor magneziene în scopul menționat în prezentarea tematicii acestei lucrări.

Întrucât așa cum este cunoscut, caracteristicile fizico-chimice ale unei mineralizații influențează direct alegerea variantelor tehnologice de procesare și în acest caz am pornit de la identificarea acestora, pentru calcarele dolomitice cu brucit care fac obiectul studiului meu. Cercetările la fază de laborator au fost efectuate în cadrul laboratorului de procesare a resurselor minerale din cadrul Institutului Național pentru Metale și Resurse Radioactive București.

**Elaborarea tehnologiei de procesare**

Pentru stabilirea unei tehnologii de procesare a calcarului dolomitic de Budureasa au fost efectuate o serie de analize fizico-chimice și mineralogice, dar și operațiuni unitare de procesare cum ar fi: mărunțire, clasare, calcinare, concentrare gravitațională și prin flotație, solubilizare cu bioxid de carbon în mediu apos pentru obținerea unui concentrat cât mai bogat în MgO, filtrare, uscarea produse. Principalele concluzii ale analizelor și testelor de laborator efectuate, sunt următoarele:

- Analizele mineralogice, chimice, termogravimetrice și termodiferențiale pe proba omogenizată și mărunțită în trei trepte, au evidențiat existența în proba luată în studiu a 3 minerale preponderente, respectiv calcit, brucit și dolomit. Prezența sub limita cunoscută din cercetări anterioare a cuarțului și a alumino-silicaților existenți în zăcământ, ne conduce la concluzia că proba a fost colectată dintr-o zonă destul de bogată în brucit;
- Datorită diferenței de duritate și densitate dintre brucit și celelalte specii minerale s-a luat în studiu posibilitatea unei mărunțiri selective a materialului, analizele cu microsonda electronică evidențind că printr-o mărunțire până la dimensiunea maximă de 2-3 mm, particulele de brucit pot fi eliberate de celelalte minerale (calcit, dolomit, silicați) și se concentrează cu preponderență în fracțiunea ultrafină, în care conținutul de MgO crește de la 22,56 la 28.56%.

Tehnologia de procesare propusă, cuprinde următoarele operațiuni:

- *concasarea în două trepte la 40 și 20 mm*, cu control granulometric pe ciur vibrant la 20 mm și recircuitarea granulelor mai mari la concasorul din treapta a II-a;
- *calcinarea fracțiunii granulometrice 20 – 40 mm*, în cuptoare rotative sau verticale, pentru obținerea varului magnezian ca produs finit (**C<sub>4</sub>**) care va fi utilizat în continuare în procesul de epurare a apelor reziduale menajere pentru reducerea conținuturilor de nutrienți (ioni fosfat și azotat) din acestea;
- *mărunțirea (dezintegrarea) fracțiunii – 20 mm* în concasor (moară) cu ciocane pentru ca tot materialul să aibă dimensiuni mai mici de 3 mm;
- *clasarea pneumatică a materialului – 3 mm*, cu obținerea a două fracțiuni granulometrice: clasa (0,063 – 3) mm (**C<sub>3</sub>**) care poate fi valorificat pe piață în special în domeniul construcțiilor și de fabricare a sticlei și clasa – 0,063 mm care va fi tratată în continuare pentru obținerea unor concentrate superioare din punct de vedere calitativ;
- *calcinarea clasei – 0,063 mm* este o operațiune obligatorie care va pune în evidență oxidul de magneziu atât din brucit (prin eliminarea apei) cât și din dolomită (prin eliminarea la temperaturi de peste 850 °C a bioxidului de carbon). Această primă descompunere constă în faptul că prin eliminarea moleculei de apă din formula chimică a brucitului, rezultă în amestecul de material o cantitate de oxid de magneziu reactiv, ce trebuie recuperat în continuare. Din punct de vedere tehnologic, operațiunea de calcinare are un rol deosebit de important, deoarece de această operațiune depind în continuare toți indicii cantitativo-calitativi ai procesului de obținere a oxidului de magneziu;
- *solubilizarea cu bioxid de carbon a fracțiunii ultrafine calcinate* reprezintă practic metoda de concentrare prin care se obțin două concentrate **C<sub>1</sub>** și **C<sub>2</sub>** deosebit de valoroase, unul bogat în oxid de magneziu și altul bogat în oxid de calciu. Având și dimensiuni micronice, aceste două concentrate au o gamă foarte largă de utilizări în domenii de top cum ar fi industria construcțiilor de mașini, farmaceutică, materiale de construcții pentru finisaje interioare, industria sticlei etc.



Pornind de la informațiile oferite de testele de laborator și de la studiul tehnologiilor de procesare a calcarelor dolomitice cu brucit , am elaborat fluxul tehnologic de procesare prezentat schematic în figura 1.

Având în vedere scopul tezei de utilizare a calcarelor dolomitice în protecția mediului, se propune și un flux tehnologic de epurare a apelor reziduale menajere în care, în treapta a doua de epurare se utilizează unul din concentratele obținute la procesare, pentru a se obține fertilizatorul-amelioratorul de soluri acide, prin reducerea considerabilă a conținuturilor de nutrienți din apele reziduale. În fluxul tehnologic de epurare, varul magnezian poate fi imersat în suportți speciali, în decantoarele radiale. În decantoare se asigură contactul direct cu nutrienții (ionii fosfat și azotat), luând astfel naștere noul produs denumit fertilizator care în prezent la nivel mondial se valorifică la prețul mediu de cca 120 – 230 Euro/t.

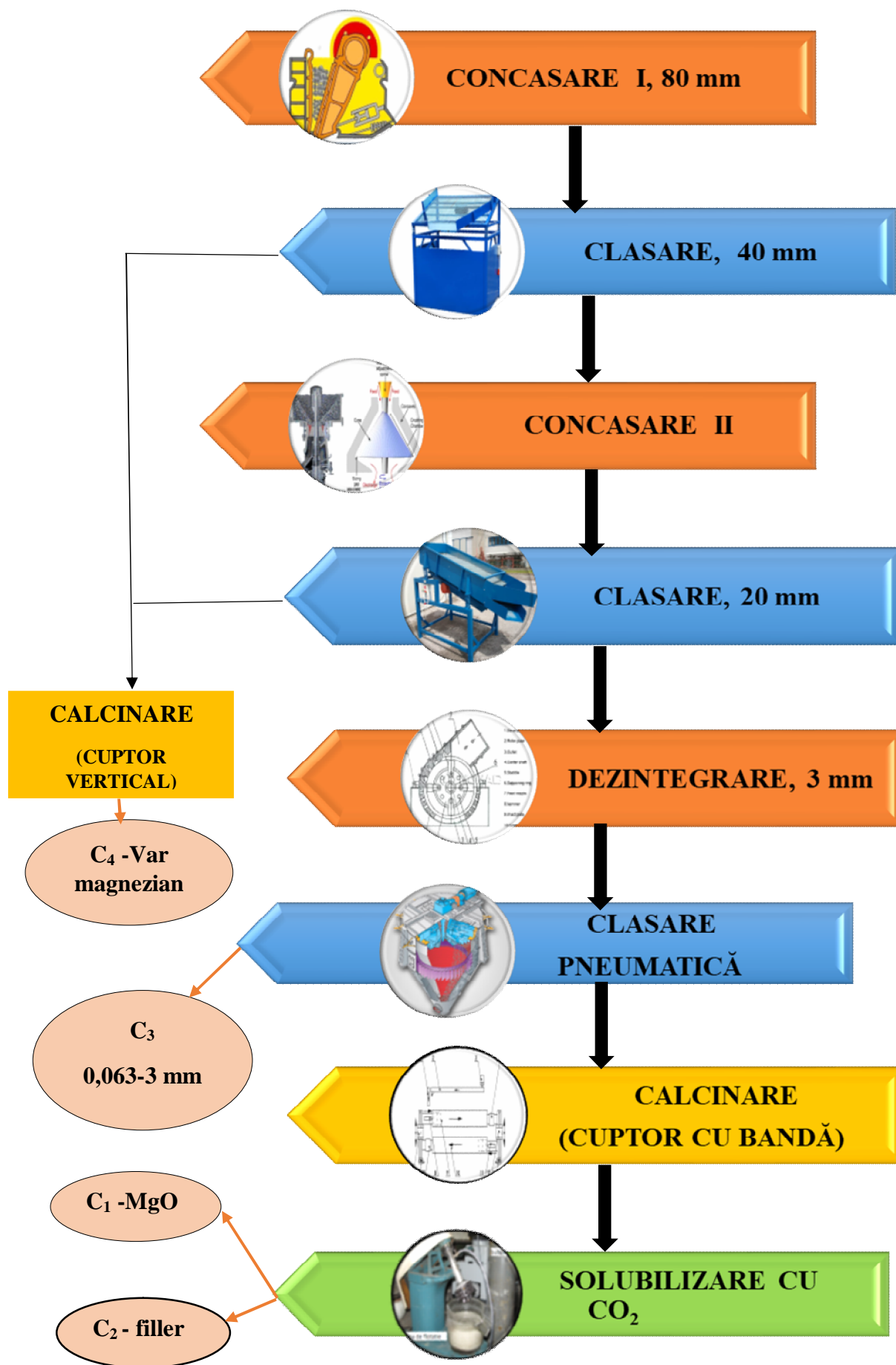


Fig.1. – Schemă tehnologică de procesare a calcarelor dolomitice cu brucit

### **Cercetări vizând posibilitatea utilizării calcarelor procesate în epurarea apelor reziduale menajere**

Pentru încercările de laborator de epurare a unei ape reziduale menajere s-au utilizat trei tipuri de calcar dolomitic: calcar dolomitic brut, calcar dolomitic calcinat și concentrat bogat în oxid de magneziu. Granulometria materialului a diferit în funcție de tipul materialului, astfel:

- Calcarul dolomitic brut a fost concasat sub 10 mm;
- Calcarul dolomitic calcinat a fost concasat sub 3 mm;
- Oxidul de magneziu impur a fost obținut prin solubilizare cu bioxid de carbon a calcarului dolomitic calcinat, având dimensiuni micronice.

În urma testelor de epurare a unei ape reziduale menajere provenită de la Stația Glina de lângă București, s-a constatat că ionii azotat și fosfat existenți în apa menajeră brută scad accentuat după 10 minute de condiționare a acesteia cu produsele magneziene de epurare. De asemenea, se constată diferențe semnificative între cele trei tipuri de materiale minerale de epurare utilizate, calcarul dolomitic calcinat la 650°C și concentratul bogat în MgO conducând la rezultate net superioare în aceeași perioadă de timp de utilizare. Este evident că prin operațiunea de calcinare se eliberează ioni activi de Mg care intră în reacție conducând la reducerea ionilor de fosfat și azotat până sub limita admisă pentru apele evacuate în emisar de 5 mg/l pentru  $\text{PO}_4^{3-}$  și de 1 mg/l pentru  $\text{NO}_3^-$ .

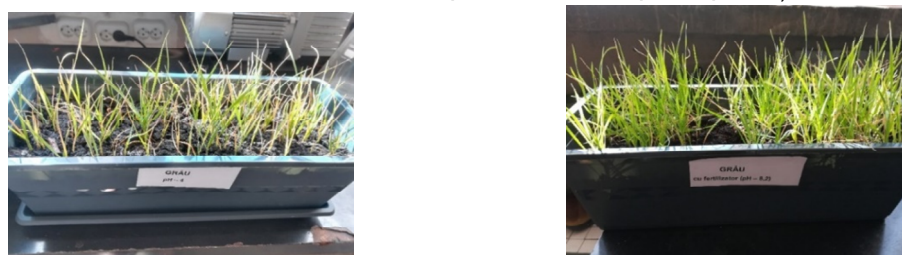
### **CAPITOLUL IV - CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND POSIBILITATEA AMELIORĂRII ȘI FERTILIZĂRII SOLURILOR ACIDE UTILIZÂND PRODUSUL REZULTAT LA EPURAREA APELOR REZIDUALE MENAJERE**

Pornind de la faptul că obținerea ștruvitului în epurarea apelor reziduale menajere este un proces ce are loc și în mod necontrolat, atunci când se îndeplinesc condițiile de concentrație molară și de pH, cercetările la scară de laborator prezentate în capitolul III vor fi continuate pe linia utilizării dolomitei calcinate în procesul de reducere a conținutului de nutrienți, cu obținerea ștruvitului, produsul rezultat fiind utilizat în continuare ca fertilizator-ameliorator pentru diferite tipuri de soluri acide pe care se vor testa diferite culturi. În funcție de rezultatele obținute se poate defini o tehnologie complexă de valorificare a calcarelor dolomitice cu brucit de la Budureasa, jud. Bihor, pentru care se va face și evaluarea eficienței economice complexe.

Pentru a evidenția influența utilizării produsului cu rol de ameliorator – fertilizator de soluri acide, obținut prin recuperarea nutrienților din ape reziduale menajere s-au efectuat teste de vegetație pentru grâu, ridiche și morcov. În vasele de vegetație s-a utilizat sol acid cu pH cuprins între 3 – 5 și același tip de sol, ameliorat cu un amestec de calcare brucitice cu ștruvit obținut la epurarea apei reziduale menajere din treapta a doua de epurare.

Testele de vegetație conduc în această etapă la niște observații și concluzii nefundamentate științific, dar am dorit să constat dacă există o influență pozitivă a utilizării produsului obținut la epurarea apelor reziduale, iar răspunsul este încurajator.

Demersuri viitoare și cercetări sistematice pot conduce în mod real la introducerea pe piață a unui nou tip de fertilizator-ameliorator ce poate fi folosit pe suprafețe extinse de sol acid.



*Fig. 2 – Aspectul grâului cultivat după 20 de zile*

## CAPITOLUL V – ANALIZA SISTEMICĂ A VARIANTELOR TEHNOLOGICE DE UTILIZARE A CALCARELOR MAGNEZIENE ÎN POTECȚIA MEDIULUI

Pentru a putea propune o tehnologie complexă și viabilă care să permită utilizarea banalului calcar dolomitic în cel puțin două domenii de protecție și chiar refacere a unui mediu înconjurător curat și sănătos, pe lângă utilizarea unor rezultate ale testelor tehnologice de laborator s-au utilizat și elemente de analiză de sistem și criterii de eficiență economică.

Concentratele obținute de la procesarea calcarelor magneziene sunt direcționate spre două domenii ce asigură o îmbunătățire a calității mediului înconjurător, respectiv epurarea apelor reziduale menajere și îmbunătățirea proprietăților fertilizatoare a solurilor acide din țara noastră, suprafața de soluri acide ajungând în prezent la cca 2 milioane ha, așa cum este stipulat într-un studiu al Academiei din România.

Totul pornește și se reîntoarce la conceptul de sistem care reprezintă o sumă a părților ce compun un întreg ce acționează împreună pentru atingerea unui obiectiv prestabilit. Metodologiile analizei de sistem se bazează pe ideea existenței posibilităților de perfecționare și de ameliorare continuă a performanțelor oricărui sistem. Pentru atingerea acestui deziderat, analiza de sistem folosește un set de metode în vederea realizării etapelor specifice fiecărei metodologii de analiză și proiectare a sistemelor, cum ar fi: metoda modelării; metoda simulării; metoda analizei diagnostic; metoda de analiză și modelare a datelor; metode și tehnici specifice de culegere a datelor individuale și de grup; metode informațional – decizionale.

Analiza sistemică de obținere și utilizare a calcarelor dolomitice cu brucit în protecția mediului cuprinde studiul rentabilității a două modele tehnologice propuse, care diferă prin numărul de investiții și de produse (concentrate) vandabile obținute. Primul model presupune investiția în "instalația de procesare a calcarului dolomitic cu brucit", iar al doilea introduce în analiză și calculul rentabilității economice și o a doua investiție, respectiv "stație de epurare ape reziduale menajere pentru o localitate cu cca 50.000 locuitori". Pentru ambele modele se aplică instrumente specifice ale analizei sistemice, respectiv: întocmirea devizului general, diagrama Gantt a îndeplinirii obiectivelor investiționale în perioada de timp propusă, analiza multicriterială a modelelor tehnologice, calculul ratei interne de rentabilitate a investiției.

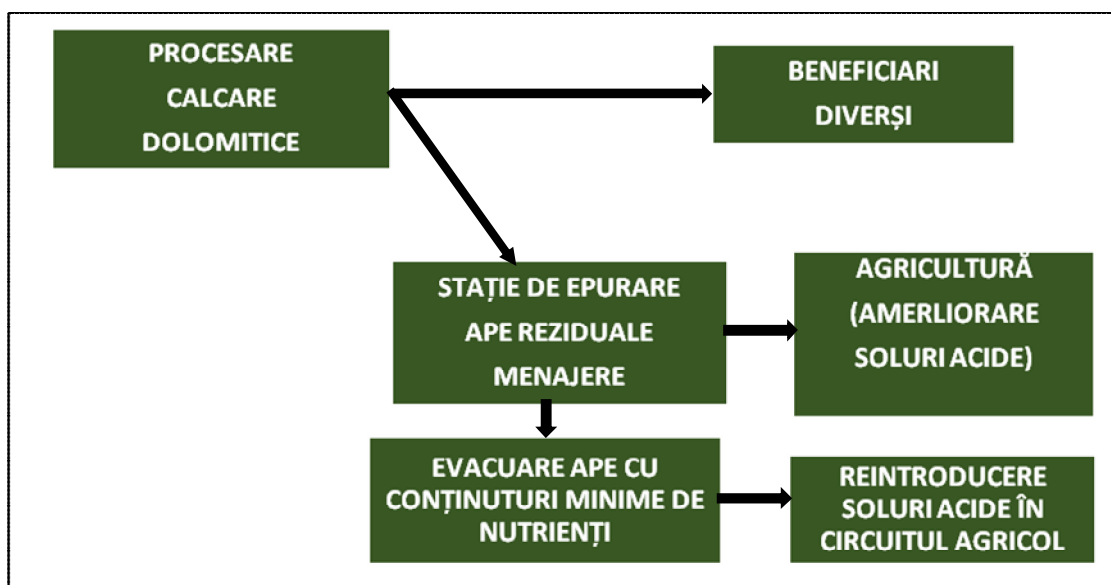


Fig. 3 – Modelul tehnologic 1

Pentru modelul tehnologic 1 (fig. 3) Valoarea RIR de 29,75%, se situează peste pragul de rentabilitate de 5%, ceea ce evidențiază că rentabilitatea financiară a capitalului este pozitivă.

Aplicând aceeași modalitate de calcul, pentru partea a doua a tabelului 3.5 când se iau în considerare și cheltuielile cu materia primă brută, valoarea RIR scade la 22%, totuși de cca 4 ori mai mare decât pragul minim de rentabilitate unanim acceptat de 5%. Un astfel de proiect generator de venituri întrunește condițiile finanțării investiției, chiar și cu fonduri UE, dacă firma implicată în coordonarea acestuia întrunește toate condițiile de eligibilitate impuse de ghidurile de finanțare. De asemenea, un astfel de proiect fezabil și profitabil din punct de vedere financiar poate fi susținut și prin creditare pentru demararea investiției, componentă care a fost luată în considerare în analiza financiară efectuată.

Pentru modelul tehnologic 2 (fig. 4), raportul beneficii/costuri este cel mai mare (13,2 față de 3,5 și respectiv 1,2 de la primul model tehnologic propus). Acest model tehnologic elimină și problema legată de producerea sigură a fertilizatorului și valorificarea lui pe piață. Utilizarea varului magnezian la reducerea conținuturilor de nutrienți din apele reziduale menajere este opțiunea operatorului de epurare, cea mai eficientă din punct de vedere economic. Suma necesară pentru derularea și a acestei de-a doua investiții nu este foarte mare (3.782.848 euro) și nu trebuie demarată simultan cu prima investiție în instalația de procesare, ci se poate decala cu unul sau doi ani de la pornirea acesteia, investiția 2 putând reprezenta o reinvestire a profitului obținut prin vânzarea celor patru concentrate obținute prin procesarea calcarului dolomitic cu brucit.

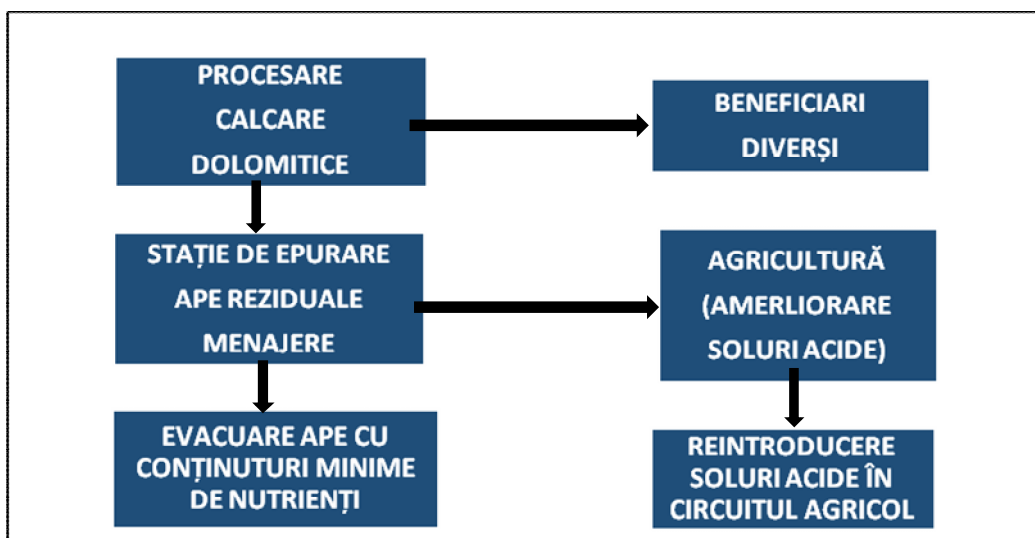


Fig. 3 – Modelul tehnologic 2

### **CONTRIBUȚII ORIGINALE**

1. Elaborarea unei tehnologii complexe de protecție a mediului înconjurător (apă – sol) utilizând calcare dolomitice cu brucit, printr-o abordare interdisciplinară teoretică și practică în două etape distincte:
  - Procesarea calcarelor magneziene pentru obținerea unor concentrate bogate în MgO;
  - Utilizarea produselor oținute de la procesare în epurarea apelor reziduale menajere pentru reducerea conținuturilor de nutrienți (azotați și fosfați) până la limite admisibile, cu obținerea unui nou produs cu rol de fertilizator-ameliorator de soluri acide.
2. Efectuarea de cercetări experimentale la fază de laborator privind posibilitatea utilizării calcarelor magneziene în epurarea apelor reziduale menajere până la faza de epurare terțiară și a utilizării fertilizatorului obținut în ameliorarea solurilor acide.
3. Analiza sistemică a celor două variante tehnologice stabilite pentru utilizarea calcarelor magneziene în protecția mediului prin metoda modelării, urmând pas cu pas etapele unui

studiu de caz ce vizează posibilitatea valorificării eficiente a unui zăcământ de calcar dolomitic cu brucit din România.