

UNIVERSITATEA DIN PETROȘANI
ȘCOALA DOCTORALĂ
DOMENIUL DE DOCTORAT: MINE, PETROL
ȘI GAZE



Recuperarea deșeurilor minerale din Portul Constanța în contextul economiei circulare

Teză de doctorat

Rezumat

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT,
Prof. univ. dr. ing. Maria Lazăr

DOCTORAND,
Ing. Alexandru-Florin Mihai

Petroșani – 2024

Cuprins

Capitolul 1 – Introducere	4
1.1. Conceptul de economie circulară.....	4
1.2. Importanța valorificării deșeurilor minerale	4
1.3. Utilitatea recuperării deșeurilor în contextul economiei circulare.....	4
1.3.1 Avantaje Economice	4
1.3.2 Avantaje de Mediu	5
1.3.3 Avantaje Sociale.....	5
1.4. Mecanismele de generare a deșeurilor minerale	5
1.5. Concluzii parțiale	5
Capitolul 2 – Caracteristicile depozitului de deșeu din Portul Constanța	6
2.1. Amplasamentul și volumul haldei de deșeu.....	6
2.2. Proprietățile specifice ale minereurilor	6
2.3. Proprietățile specifice ale cărbunilor	6
2.4. Scopul procesării resurselor minerale și a deșeurilor	7
2.5. Importanța procesării	7
2.6. Operații și procedee de procesare	7
2.7. Concluzii parțiale	7
Capitolul 3 – Caracteristicile deșeurii mineral din portul Constanța.....	8
3.1. Compoziția chimică a materialului din depozit	8
3.2. Compoziția granulometrică.....	9
3.3. Caracteristicile fizico-chimice și granulometrice ale materialului sub 0,8 mm	9
3.4. Pregătirea probelor pentru încercări de laborator	9
3.5. Determinarea părților levigabile PL- STAS 1934/3-72	9
3.7. Încercări de limpezire și sedimentare	9
3.8. Concluzii parțiale	10
Capitolul 4 - Procedee pentru separarea compușilor minerali din componența deșeurilor portuare.....	11
4.1. Introducere	11
4.2. Procedee de concentrare gravitațională	11
4.4. Concentrarea prin flotație	11
4.5. Concentrarea magnetică.....	11
4.6. Concluzii parțiale	12

Capitolul 5 – Metode de pregătire și valorificare a compușilor minerali din deșeurile de tipul celor din portul Constanța	12
5.1. Stabilirea și evaluarea granulometriei.....	13
5.5. Metode și tehnologii de valorificare a compușilor minerali din deșeurile de tipul celor din portul Constanța.....	13
5.5.1. Metode și tehnologii de preparare a cărbunilor.....	13
5.5.2. Metode și tehnologii de preparare a minereurilor de fier.....	13
5.5.3. Materii prime și tehnologii pentru fabricarea cimentului.....	13
5.6. Concluzii parțiale	14
Capitolul 6 – Analiza sortimentala a deșeului din Portul Constanța si instalația de procesare a deșeurilor minerale	14
6.1. Compoziția deșeurilor din Portul Constanta	14
6.2. Fluxul tehnologic de pregătire a deșeului mineral	15
6.2.1. Extragerea și manipularea deșeurilor minerale	15
6.2.2 Pregătirea deșeurilor minerale.....	16
6.3. Instalația de procesare a deșeurilor minerale	18
6.3.1 Descrierea fluxului tehnologic	18
6.3.2. Componentele instalației de procesare deșeuri minerale	20
6.4. Bilanț de masă.....	20
6.5. Impactul instalației de procesare asupra mediului	21
6.6. Concluzii parțiale	21
Capitolul 7 – Cercetări privind utilizarea și valorificarea omogenului de minerale	22
7.1. Cercetări în vederea separării compușilor minerali prin floclare selectivă	22
7.1.1. Materiale și metode	22
7.1.2. Cercetări de sedimentare și floclare	22
7.1.3. Analiza SEM-EDS și XRPD	23
7.1.4. Teste de floclare selectivă	24
7.2. Cercetări privind valorificarea omogenului de minerale în agricultură.....	24
7.2.1. Metodologie	24
7.2.2. Rezultate obținute.....	25
7.3. Concluzii parțiale	26
Capitolul 8 – Contribuții și concluzii	27
8.1. Concluzii finale.....	27
8.2. Contribuții personale.....	27

8.3. Direcții de cercetare ulterioare.....	28
Bibliografie selectivă.....	29

Capitolul 1 – Introducere

Gestionarea durabilă a resurselor minerale devine din ce în ce mai importantă într-o lume în care cererea de materii prime este în continuă creștere. În contextul aderării României la Uniunea Europeană, este esențial să se respecte reglementările stricte privind protecția mediului. Aceste reglementări urmăresc nu doar prevenirea impactului negativ asupra mediului și calității vieții, dar și utilizarea integrală a resurselor minerale, eliminând generarea de deșeuri. Aceasta necesită adoptarea unor strategii de management care să asigure o exploatare responsabilă și eficientă a resurselor minerale, reducând în același timp amprenta ecologică.

1.1. Conceptul de economie circulară

Economia circulară reprezintă un model economic inovativ care încurajează reciclarea și reutilizarea produselor pentru a minimiza deșeurile și a conserva resursele naturale. Acest model contravine economiei liniare tradiționale, care urmează ciclul producție-consum-deșeu. În economia circulară, resursele sunt menținute cât mai mult timp în uz, iar materialele din produse ajunse la sfârșitul vieții sunt reciclate și reintegrate în producție. Implementarea acestui model aduce numeroase avantaje, inclusiv protecția mediului prin reducerea deșeurilor și emisiilor, reducerea dependenței de materii prime noi și crearea de oportunități economice și sociale.

1.2. Importanța valorificării deșeurilor minerale

Valorificarea deșeurilor minerale este esențială în contextul economiei circulare, având un rol important în gestionarea durabilă a resurselor. Deșeurile minerale, rezultate din diverse activități industriale, pot fi transformate în resurse valoroase prin procese de recuperare și reciclare. Aceste procese nu numai că reduc cantitatea de deșeuri care ajunge la gropile de gunoi, dar contribuie și la economisirea resurselor naturale prin substituirea materialelor primare cu materiale reciclate. Industria siderurgică, energetică și de fabricare a cimentului sunt doar câteva exemple de sectoare care beneficiază de pe urma valorificării deșeurilor minerale.

1.3. Utilitatea recuperării deșeurilor în contextul economiei circulare

Recuperarea deșeurilor joacă un rol crucial în realizarea obiectivelor economiei circulare și dezvoltării durabile. Aceasta contribuie la conservarea resurselor naturale, reducerea poluării și economisirea energiei necesare pentru extragerea și prelucrarea materiilor prime noi.

1.3.1 Avantaje Economice

Recuperarea deșeurilor are multiple avantaje economice. În primul rând, contribuie la generarea de venituri prin comercializarea materialelor reciclate și crearea de noi industrii

și locuri de muncă. Investițiile în tehnologii avansate de procesare a deșeurilor pot duce la creșterea competitivității economice și la reducerea dependenței de resurse externe.

1.3.2 Avantaje de Mediu

Avantajele de mediu ale recuperării deșeurilor sunt semnificative. Prin reducerea cantității de deșeuri care ajung la depozitele de gunoi și diminuarea necesității de extragere a materiilor prime, se reduc emisiile de gaze cu efect de seră și alte poluanți. Procesarea deșeurilor minerale și transformarea lor în materiale reutilizabile contribuie la diminuarea amprente de carbon a industriei și la protejarea ecosistemelor fragile. Aceasta joacă un rol important în combaterea schimbărilor climatice și în promovarea unui mediu mai sănătos și mai sustenabil.

1.3.3 Avantaje Sociale

Impactul social al recuperării deșeurilor este de asemenea considerabil. Crearea de noi locuri de muncă în industriile de reciclare și prelucrare a deșeurilor poate contribui la reducerea șomajului și la stimularea dezvoltării economice locale. În plus, promovarea egalității de șanse și accesul echitabil la oportunități economice asigură o distribuție mai uniformă a beneficiilor economice și contribuie la creșterea coeziunii sociale. Proiectele de recuperare a deșeurilor pot sprijini dezvoltarea comunităților prin furnizarea de resurse și infrastructură necesare.

1.4. Mecanismele de generare a deșeurilor minerale

Generarea deșeurilor minerale este influențată de diverse activități industriale și portuare. Aceste deșeuri sunt adesea rezultatul operațiunilor de manipulare a materialelor, cum ar fi încărcarea și descărcarea navelor maritime și fluviale. Factorii determinanți includ aderența materialelor la echipamentele de operare și procesul de curățare a spațiilor de depozitare. Deșeurile sunt generate prin contactul materiilor prime cu diverse suprafețe și sunt influențate de condițiile de umiditate, granulație, temperatură, precum și de proprietățile magnetice și electrice ale materialelor. Studiile arată că pierderile de materiale sunt în limitele admisibile prevăzute de legislație, ceea ce indică o gestionare eficientă a acestor procese.

1.5. Concluzii parțiale

Uniunea Europeană prioritizează prelucrarea deșeurilor pentru a îmbunătăți calitatea vieții și a elimina elementele nocive din mediu. Abordările specifice sunt necesare datorită diversității deșeurilor.

Aderarea României la UE impune respectarea regulilor stricte de mediu, inclusiv valorificarea resurselor minerale și reducerea deșeurilor, pentru a gestiona capacitatea limitată a planetei de a satisface cererea de resurse neregenerabile.

Economia circulară, spre deosebire de modelul economic liniar, minimizează deșeurile prin reciclarea produselor la sfârșitul ciclului de viață, aducând beneficii precum protecția mediului, reducerea emisiilor, și crearea de locuri de muncă.

Valorificarea deșeurilor minerale este esențială pentru utilizarea rațională a resurselor și protecția mediului, fiind aplicabilă în industrii diverse. Generarea deșeurilor minerale este influențată de factori precum aderența materialelor și condițiile atmosferice, iar pierderile sunt în limitele admisibile de legislație.

Capitolul subliniază necesitatea gestionării durabile a resurselor minerale, implementarea economiei circulare și utilizarea tehnologiilor de reciclare pentru protejarea mediului și obținerea de beneficii economice și sociale.

Capitolul 2 – Caracteristicile depozitului de deșeu din Portul Constanța

Caracteristica principală a deșeului din Portul Constanța este dată de compoziția minerală și de faptul că este un amestec de mărfuri specifice industriei din România. Acest deșeu este compus în proporție de peste 99% din minereuri de fier, cărbuni, cocs, bauxită și calcar. Putem spune că acest tip de deșeu este unic în lume, deoarece a fost obținut în urma pierderilor de materii prime în vrac ce au fost vehiculate în Portul Constanța și care sunt specifice industriei din Europa de Est, industrie deservită de acest terminal. Datorită acestui fapt, în lucrarea de față prezintă interes atât proprietățile minereurilor cât și ale cărbunilor.

2.1. Amplasamentul și volumul haldei de deșeu

Deșeul este depozitat în municipiul Constanța, în portul Constanța, pe terenul operatorului Comvex SA, în zona denumită „Halda 5”. Volumetria a fost efectuată de Topominiera SRL.

Volumul total de deșeu din ambele sectoare obținut în urma calculelor de volum efectuate este de 196990,8 m³.

2.2. Proprietățile specifice ale minereurilor

Operațiile de preparare care se pot aplica substanțelor minerale utile, în funcție de rezultatele dorite, sunt dependente de proprietățile fizice, chimice și de caracteristicile morfologice ale componentelor minerali.

2.3. Proprietățile specifice ale cărbunilor

Cunoașterea proprietăților fizico – chimice ale cărbunilor împreună cu parametrii lor structurali, are o deosebită importanță în stabilirea posibilităților de valorificare și utilizare.

Proprietățile fizico – chimice ale cărbunilor sunt dependente de compoziția și structura lor chimică sau altfel spus de materialul genetic și de condițiile de incarbonizare.

2.4. Scopul procesării resurselor minerale și a deșeurilor

Progresul tehnic în industriile industriale și energetice este strâns legat de creșterea producției de metale, nemetale și cărbune. Substanțele minerale extrase necesită prelucrare fizică și fizico-chimică pentru a fi valorificate economic.

Procesele de prelucrare s-au sofisticat, având acum tehnologii fără deșeuri care utilizează întreaga masă de material extras, inclusiv deșeurile anterioare. Aceste procese includ metode mecanice, fizico-chimice și speciale.

2.5. Importanța procesării

Importanța procesării rezidă din:

1. Asigurarea consumatorilor cu concentrate și produse de calitate corespunzătoare în vederea utilizării și prelucrării economice.
2. Asigurarea posibilităților de valorificare în condiții economice, de către consumatori, a zăcămintelor sau depozitelor de deșeuri cu conținuturi reduse de substanțe utile.
3. Reducerea cheltuielilor de transport a substanțelor minerale utile de la furnizor (mină, carieră), la consumator (metalurgie, centrale termice, etc.).

2.6. Operații și procedee de procesare

Procesarea mecanică are drept principal scop separarea componentelor minerali dintr-un minereu sau a cărbunelui din sterilul care îl însoțește, condiția obligatorie fiind individualizarea granulelor din diferitele specii minerale ce trebuie separate. În acest sens, se efectuează operații de pregătire a materialului - *de mărunțire și clasare* și operații de departajare a mineralelor - *de concentrare* propriu-zisă realizate prin diferite procedee.

Prin **tehnologii de procesare** se înțelege îmbinarea tuturor operațiunilor de procesare în scopul obținerii unui produs sau a mai multor produse utile economic. Aceste tehnici pot fi utilizate în același timp pentru ecologizarea unor zone sau a unor procese industriale.

2.7. Concluzii parțiale

Capitolul analizează deșeurile din Portul Constanța, punând accent pe compoziția minerală și proprietățile fizico-chimice, inclusiv caracteristicile cărbunilor. Deșeurile sunt compuse predominant din minereuri de fier, cărbuni, cocs, bauxită și calcar, reflectând specificitatea industriei din Europa de Est. Amplasamentul lor este în zona "Halda 5", cu măsurători detaliate realizate de Topominiera SRL.

Capitolul subliniază importanța analizelor chimice și mineralogice în procesele de preparare și valorificare industrială. De asemenea, evidențiază beneficiile procesării

mineralelor, cum ar fi îmbunătățirea calității produselor, reducerea consumului de combustibil și agenți de leșiere, și minimizarea impactului asupra mediului. Procesarea ajută la valorificarea zăcămintelor cu conținut redus de substanțe utile și la reducerea costurilor de transport prin depozitarea deșeurilor sterile aproape de locurile de exploatare.

În concluzie, procesarea resurselor minerale este crucială pentru industria modernă, contribuind la calitatea produselor finale și la protejarea mediului. Detaliază procedeele de procesare mecanică, fizico-chimică și specială și subliniază importanța integrării considerentelor de mediu în procesele industriale.

Capitolul 3 – Caracteristicile deșeurilor mineral din portul Constanța

Deșeul mineral din portul Constanța s-a format în aproximativ 25 de ani de operare a mărfurilor vrac destinate industriei din Sud-Estul Europei. Au fost identificate următoarele mecanisme de generare a deșeurilor:

- **Tehnologice:** Datorită trecerii mărfurilor prin sisteme de benzi transportoare foarte lungi, buncăre, puncte de transfer etc.;

- **Naturale:** Cantități pierdute în cazul materialelor pulverulente, datorită vânturilor puternice ce spulberă materialele în timpul operării sau depozitării; ploile puternice sau de lungă durată care duc la dislocarea unor cantități de materiale din stivele de depozitare apărând pierderi cantitative sau chiar contaminarea acestora prin amestecul diferitelor tipuri și sorturi de materiale;

- **Altele:** Datorită unor măsurători cu marjă ridicată de eroare efectuate pentru determinarea cantitativă la descărcarea/încărcarea vapoarelor sau a barjelor pe timp nefavorabil (vânt puternic, valuri);

3.1. Compoziția chimică a materialului din depozit

În urma efectuării analizelor se poate observa predomină oxizii de fier care au o concentrație mai mare de 58% rezultând un conținut de fier total de aproximativ 41%, valoare care îl face imposibil de folosit în industria siderurgică în starea actuală. Dar, prin procedee de îmbogățire, există posibilitatea folosirii mineralului util în industria siderurgică.

Se poate vedea că peste un sfert din masa deșeurilor se pierde prin calcinare. În baza pierderii la calcinare putem estima că aceasta este datorată în mare parte conținutului de combustibili fosili din deșeu.

În acest context, putem evalua că elementele cu importanță în valorificarea amestecului de minereuri din depozitele existente pot fi fierul, într-un concentrat de minerale de fier, cărbunele și cocsul în amestec și minereul bauxitic împreună cu mineralele de natură carbonatică.

3.2. Compoziția granulometrică

Pentru determinarea granulometriei deșeurilor depozitate în incinta Comvex Constanța s-a luat în analiză proba reprezentativă ce a cuprins toată paleta materialelor componente. Analiza a fost efectuată pe site, iar umiditatea materialelor din probele prelevate a fost de cca. 5% .

3.3. Caracteristicile fizico-chimice și granulometrice ale materialului sub 0,8 mm

Analiza granulometrică umedă scoate în evidență faptul că fracția fină se găsește în pondere mai mare în material, circa 32,58 % fiind sub 0,056 mm, preponderent în această clasă găsiindu-se bauxita, circa 45% din total iar masa cărbunoasă este situată în clasele grosiere. Fierul se pare că respectă aceeași repartitie pe clase, conținutul mai scăzut în clasa grosieră fiind datorat antrenării în această clasă a materialului cărbunos.

3.4. Pregătirea probelor pentru încercări de laborator

Măcinarea a fost executată pe de o parte pentru reducerea dimensiunii granulelor prea mari pentru procesul de flotație, curățarea suprafețelor minerale și desfacerea concreșcențelor ce s-au menținut la acest nivel, precum și pentru a facilita accesul reactivilor de flotație de a veni în contact cu mineralele sau alte tipuri de elemente în vederea separării lor.

3.5. Determinarea părților levigabile PL- STAS 1934/3-72

Părțile levigabile sunt particule sub 0,02 mm care se găsesc fie sub formă de praf între granulele de nisip, fie ca pelicule argiloase în jurul acestora. Acestea sunt îndepărtate prin levigare umedă și sedimentare.

Pentru materiale cu conținut mare de părți levigabile, spălarea se repetă până se obține apă complet limpede. După spălare și sifonare, partea nisipoasă se usucă la 105°C până la masă constantă.

3.7. Încercări de limpezire și sedimentare

Întrucât în componența deșeurilor găsim și o importantă cantitate de material cu granulație sub 0,125 mm, am considerat importantă realizarea unei încercări de limpezire și sedimentare, deoarece procedeele fizice de separare posibil de aplicat acestui deșeu, cum ar fi separarea gravitațională și flotația, se pot realiza doar cu ajutorul apei.

Încercările de limpezire cu Magnafloc (0,1% concentrație) au arătat că, la un consum de 0,4 ml/l, materialul a sedimentat rapid, dar substanțele levigabile au rămas prezente după 24 de ore.

La un consum de reactiv floclant de 1 ml/l, apa încărcată cu suspensii minerale, concentrație 100 g/l, a sedimentat aproape instantaneu, turbiditatea apei limpezite fiind foarte mică iar viteza de sedimentare foarte mare.

În concluzie, se poate observa că materialul se comportă foarte bine la încercările de limpezire și sedimentare. Viteza de sedimentare crește direct proporțional cu cantitatea de floclant folosită.

3.8. Concluzii parțiale

Acest capitolul al lucrării se concentrează pe caracteristicile deșeurii mineral din portul Constanța, acumulat de-a lungul a aproximativ 25 de ani de operare a mărfurilor vrac destinate industriei din Sud-Estul Europei.

Pentru a înțelege compoziția chimică a materialului din depozit, au fost prelevate 60 de probe reprezentative din două sectoare, folosind un excavator. Analiza chimică a acestor probe a fost realizată prin spectrometrie cu raze X, iar pierderile la calcinare au fost efectuate de Romcontrol SA, a evidențiat predominanța oxizilor de fier, care reprezintă peste 58% din compoziție.

Compoziția granulometrică a deșeurii a fost determinată prin metode adaptate dimensiunii particulelor adică analize pe site. Aceste analize au arătat că fracția fină a materialului predomină, bauxita fiind preponderentă în această clasă, în timp ce materialul carbonos se găsește în clasele groșiere.

În încercările de limpezire și sedimentare, având în vedere cantitatea mare de material cu granulație sub 0,125 mm, s-a demonstrat că utilizarea floclanților, în special Magnafloc, poate îmbunătăți semnificativ eficiența procesului. Aceste încercări au relevat că materialul se comportă foarte bine la limpezire și sedimentare, viteza de sedimentare crescând direct proporțional cu cantitatea de floclant utilizată.

Contribuțiile aduse în acest capitol se referă la identificarea și analiza detaliată a compoziției chimice și granulometrice a deșeurii mineral, propunerea unor metode eficiente de pregătire și separare a probelor și evaluarea utilizării floclanților în procesul de limpezire și sedimentare. Aceste contribuții oferă o bază solidă pentru îmbunătățirea gestionării și valorificării deșeurii mineral din portul Constanța, având un impact semnificativ asupra practicilor industriale și de mediu.

În acest capitol este subliniată importanța acestor analize și metode pentru a dezvolta strategii eficiente de reducere și valorificare a deșeurilor, contribuind astfel la o gestionare mai sustenabilă a resurselor în acest context industrial.

Capitolul 4 - Procedee pentru separarea compuşilor minerali din componenţa deşeurilor portuare

4.1. Introducere

Analizând diferenţele mari care există între proprietăţile fizice ale acestor minerale ce constituie deşeurile obţinute în urma activităţilor portuare, rezultă că aceste minerale ar putea fi separate prin procedee fizice cum ar fi separarea gravitaţională şi flotaţia pentru separarea fracţiilor fine de cărbune de cele de hematit şi bauxită (Nagaraj, 2005).

Concentratele de minereu de fier trebuie să se încadreze în două clase granulometrice pentru utilizarea în siderurgie, să prezinte un conţinut de fier maxim posibil, un conţinut de alumina mai mic de 5% şi o pierdere la calcinare de maxim 10%.

Concentratele de cărbune şi cocs trebuie să aibă o putere calorifică mai mare de 3000 Kcal/Kg şi un conţinut de cenuşă cât mai redus posibil, dar nu mai mare de 45%.

4.2. Procedee de concentrare gravitaţională

Cele mai eficiente procedee de separare a substanţelor minerale utile de steril sunt procedeele de separare gravitaţionale. Dintre acestea cele care au aplicabilitate în cazul deşeurilor portuare sunt: concentrarea prin zeţaj, concentrarea pe jgheaburi elicoidale şi concentrarea prin hidrociclone.

4.4. Concentrarea prin flotaţie

Flotaţia este o metodă de concentrare bazată pe diferenţele proprietăţilor superficiale ale mineralelor, utilizată pe scară largă în industria minieră pentru minereurile de metale neferoase. În România, aproximativ 80% din minereurile prelucrate sunt concentrate prin acest procedeu. Procesul implică măcinarea mineralelor la o dimensiune fină, amestecarea lor cu apă pentru a forma o pulpă şi introducerea aerului sub formă de bule, susţinute de reactivi chimici numiţi spumanti. Particulele hidrofobe aderă la bulele de aer şi formează un strat de spumă la suprafaţă, constituind concentratul de flotaţie, în timp ce particulele hidrofobe rămân în suspensie şi sunt evacuate ca steril. Flotabilitatea particulelor depinde de udabilitatea lor, determinată de energia liberă superficială: cu cât aceasta este mai scăzută, cu atât flotabilitatea este mai bună.

4.5. Concentrarea magnetică

Concentrarea magnetică sau separarea în câmp magnetic se bazează pe diferenţele în proprietăţile magnetice ale mineralelor care urmează să fie separate. Acest proces implică o serie de fenomene complexe, influenţate de caracteristicile fizico-chimice ale mineralelor, natura mediului de separare şi specificaţiile tehnice ale echipamentului magnetic utilizat.

Câmpul magnetic necesar este generat prin intermediul electromagneţilor sau magneţilor permanenţi şi este caracterizat prin intensitatea câmpului magnetic, notată cu H .

Intensitatea câmpului magnetic într-un anumit punct reprezintă forța cu care câmpul acționează asupra unei unități de masă magnetice. În Sistemul Internațional de Unități (SI), unitatea de măsură pentru intensitatea magnetică este amperul pe metru (A/m).

4.6. Concluzii parțiale

Capitolul 4 prezintă în detaliu diferitele procedee de concentrare fizică aplicabile pentru separarea mineralelor din deșeurile portuare, punând un accent deosebit pe separarea gravitațională și pe flotație.

În concluzie, se poate sublinia că mineralele prezente în deșeurile portuare pot fi separate eficient prin metode fizice, ceea ce permite obținerea unor produse de calitate, utilizabile în industrii precum metalurgia și industria energetică. Separarea gravitațională și flotația sunt identificate ca fiind principalele metode aplicabile, fiecare dintre acestea prezentând atât avantaje, cât și limitări specifice.

Separarea gravitațională este considerată foarte eficientă pentru separarea mineralelor utile de steril, fiind descrise în acest capitol procedee precum zețajul, concentrarea pe jgheaburi elicoidale și hidrociclonarea.

Flotația, un procedeu bazat pe diferențele dintre proprietățile superficiale ale mineralelor, este aplicată pe scară largă în special pentru minereurile de metale neferoase. Procesul de flotație implică formarea unei tulbureli în care particulele minerale aderă la bulele de aer formate de reactivi chimici, fiind separate ulterior în stratul de spumă.

Reactivii de flotație joacă un rol crucial în acest proces, fiind clasificați în colectori, spumanți și modificatori, fiecare având un rol specific în facilitarea separării mineralelor. Colectorii măresc hidrofobia particulelor minerale, spumanții stabilizează bulele de aer, iar modificatorii ajustează condițiile chimice pentru a îmbunătăți procesul de separare.

În concluzie, capitolul subliniază importanța utilizării corecte a metodelor de concentrare fizică pentru a valorifica deșeurile minerale și a obține produse de înaltă calitate pentru diverse industrii.

Capitolul 5 – Metode de pregătire și valorificare a compușilor minerali din deșeurile de tipul celor din portul Constanța

În tratarea deșeurilor, se disting două metode principale: neutralizarea, care implică eliminarea deșeurilor din circuitul economic, și recuperarea, care reintroduce deșeurile în economie. Pentru deșeurile portuare, având un conținut ridicat de substanțe minerale utile și lipsă de steril, metoda optimă este recuperarea constituenților minerali.

În stabilirea metodelor de concentrare, se iau în considerare proprietățile și caracteristicile granulometrice ale materialului, adaptând pregătirea și procesarea în funcție de utilizarea finală. Operațiunile de pregătire implică determinarea caracteristicilor granulometrice pentru a decide dacă materialul poate fi valorificat direct sau necesită separare granulometrică pentru evitarea claselor granulometrice asemănătoare..

5.1. Stabilirea și evaluarea granulometriei

Primul pas al cercetării este stabilirea caracteristicii granulometrice, realizată prin clasare volumetrică sau simptotică pentru particule mici. Analizele granulometrice se efectuează frecvent cu site standardizate, utilizând metode uscate sau umede și dispunând sitele în ordine descrescătoare a dimensiunii ochiurilor.

Materialul reținut pe fiecare sită și cel care trece prin ultima sită formează clasele granulometrice, iar dimensiunile acestora sunt determinate de dimensiunile ochiurilor sitelor. Rezultatele sunt reprezentate grafic și organizate într-un tabel, incluzând dimensiunile sitelor, intervalele granulometrice și cantitățile de material, pentru a trasa curbele granulometrice

5.5. Metode și tehnologii de valorificare a compușilor minerali din deșeurile de tipul celor din portul Constanța.

Analizând conținutul de substanțe minerale putem să apreciem că tehnologia de valorificare se poate baza pe tehnologiile folosite la obținerea concentratelor ce intră în componența deșeurilor. Vom trata pe scurt diversele metode de obținere a substanțelor minerale ce intră în componența deșeurilor.

5.5.1. Metode și tehnologii de preparare a cărbunilor

Procesarea cărbunelui urmărește obținerea unei granulații dorite și a unei puteri calorifice ridicate, îndepărtând substanțele minerale anorganice (șisturi, gresii, carbonați, sulfuri). Sterilul provine din roca înconjurătoare stratului de cărbune sau sub formă de concreșteri. Procesarea depinde de proprietățile fizice și chimice ale cărbunelui brut și de adaptabilitatea utilajului la calitatea mineralului.

5.5.2. Metode și tehnologii de preparare a minereurilor de fier

În mineralurgia minereurilor de fier se utilizează separarea magnetică, prăjirea magnetizantă combinată cu separarea magnetică în câmp slab, metode gravitaționale și flotație. Separarea magnetică în câmp puternic este destinată minereurilor sub 3 mm, iar prăjirea magnetizantă urmată de separarea magnetică în câmp slab este folosită pentru minereuri slab magnetice, deși este costisitoare. Spălarea în curent de apă este aplicată pentru minereuri argiloase, iar zețajul, separarea în mediu dens și concentrarea pe mese sunt metode uzuale. Spiralele de concentrare sunt eficiente pentru fracții de 0.1-1.5 mm, iar flotația este preferată pentru hematit din cauza costurilor mai mici.

5.5.3. Materii prime și tehnologii pentru fabricarea cimentului.

Datorită conținutului de bauxită și calcar și a densității similare, separarea acestor compuși este dificilă. Totuși, acest material rezultat poate fi utilizat în industria materialelor de construcții, devenind materie primă pentru fabricarea cimentului.

Cimentul este folosit la prepararea mortarelor și betoanelor cu rezistență mare, obținut prin arderea unui amestec de calcar și argilă, adăugând substanțe silicoase, aluminoase și feruginoase pentru proprietăți specifice.

5.6. Concluzii parțiale

Acest capitol abordează două metode principale pentru gestionarea deșeurilor: neutralizarea și recuperarea acestora pentru reîntegrarea în economia circulară. Având în vedere conținutul ridicat de minerale utile din deșeurile portuare și absența sterilului, metoda optimă este recuperarea constituenților minerali.

Metodele de concentrare a deșeurilor se bazează pe caracteristicile granulometrice evaluate prin analize standardizate. Aceste analize sunt esențiale pentru alegerea procedurilor adecvate de separare și concentrare.

Capitolul detaliază și metodele de mărunțire a materialelor, subliniind importanța acestei operațiuni pentru reducerea dimensiunii particulelor și facilitarea separării ulterioare. De asemenea, sunt prezentate bazele teoretice ale separării pe baza vitezei limită de cădere, oferind o înțelegere a proceselor fizice implicate.

Sunt discutate și metodele de valorificare a compușilor minerali recuperați, precum prepararea cărbunilor, minereurilor de fier și fabricarea cimentului. Fiecare metodă este analizată în detaliu, incluzând tehnologiile utilizate și fluxurile tehnologice relevante, cum ar fi utilizarea zețajului, separarea magnetică și prăjirea magnetizantă.

În concluzie, se subliniază importanța valorificării deșeurilor minerale din portul Constanța prin metode eficiente care reduc impactul ambiental și contribuie la economia circulară prin reîntegrarea acestora în industrie.

Capitolul 6 – Analiza sortimentala a deșeului din Portul Constanța si instalația de procesare a deșeurilor minerale

6.1. Compoziția deșeurilor din Portul Constanta

Deșeurile din portul Constanța sunt în principal materii prime minerale utilizate de operatorii portuari și necesare industriilor din România. Complexitatea analizei acestora provine din amestecarea elementelor chimice între diferite sortimente, ceea ce îngreunează determinarea exactă a compoziției doar prin analiza chimică.

Analiza deșeurilor din portul Constanța arată că acestea conțin un amestec variat de minerale utile, influențat de tipurile și cantitățile de mărfuri transportate. Acest amestec reflectă și dezvoltarea industrială locală. Provocarea principală constă în separarea eficientă a compușilor din amestec, un proces esențial pentru valorificarea substanțelor minerale valoroase și transformarea deșeurilor într-o resursă utilă.

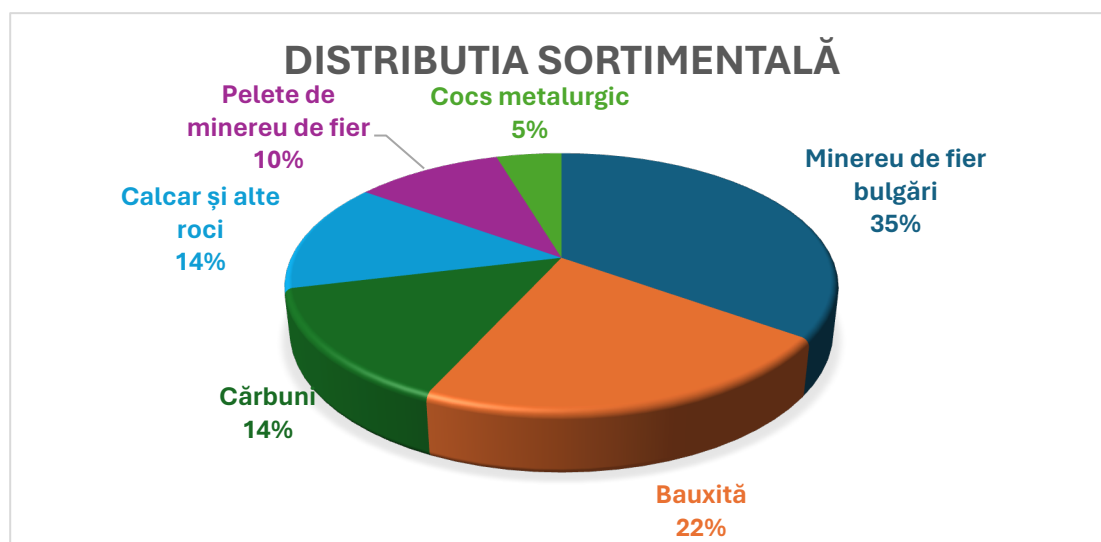


Fig. 6.1 – Graficul distribuției sortimentale a deșeurilor din Portul Constanta.

Pentru separarea eficientă a deșeurilor, se folosesc tehnici precum sortarea fizică, separarea gravitațională, separarea magnetică și procesele chimice, fiecare având rolul de a izola și extrage componentele minerale pentru utilizare ulterioară.

Analiza granulometrică sugerează:

- Frația 50-100 mm poate fi curățată de fier vechi și corpuri străine, fiind utilizată în construcții ca material aluminos și carbonatic.
- Frațiile 6.3-35 mm și 0.5-6.3 mm pot fi valorificate prin zețaj pentru obținerea de concentrate de fier și cărbune, și produse aluminos-carbonatice pentru construcții sau industria cimentului.
- Materialul <0.5 mm se supune flotației pentru extragerea cărbunelui, iar restul poate fi separat prin flotație sau spirale de concentrare pentru minereuri și bauxită.

6.2. Fluxul tehnologic de pregătire a deșeurilor mineral

6.2.1. Extragerea și manipularea deșeurilor minerale

Deșeurile minerale rezultate din activitatea de curățare și depozitate în spații special amenajate, suportă următoarele operațiuni:

- inspectarea cantităților prin vizualizare, prelevare de probe, analize fizice și chimice;
- stabilirea unei tehnologii de colectare;
- încărcarea deșeurilor în mijloace auto;
- transportul deșeurilor în depozitele de preomogenizare I din Haldele 3 și 5;
- descărcarea deșeurilor în șiruri în vederea preomogenizării;
- comasarea deșeurilor în vederea utilizării judicioase a spațiilor de depozitare.

- corpurile străine sunt transportate separat în spații special amenajate, de exemplu: piatra > 100 mm se transportă în depozitul de piatra > 100 mm;
- La nevoie, deșeurile și căile de transport sunt umectate;

6.2.2 Pregătirea deșeurilor minerale

În vederea asigurării unei compoziții stabile din punctul de vedere al constituenților minerali, deșeurile (amestecurile) minerale obținute prin ecologizarea (curățarea) efectuată la frontul de descărcare, în lungul sistemului de transportoare, în prestoc, halde și fronturile de expediție sunt transportate în depozitele de preomogenizare (Depozite de preomogenizare I) ale atelierelor 1, și 2. Uzina de procesare a deșeurilor minerale este formată din 2 componente:

- *Atelierul 1* – Instalația de clasare-concasare deșeurilor minerale.
- *Atelierul 2* – Instalația de procesare a deșeurilor minerale (IPDM).

În aceste depozite deșeurile suportă operațiuni de extragere a corpurilor străine și de preomogenizare.

Din depozitele de preomogenizare, materialele sunt preluate în vederea procesării cu ajutorul Atelierului 1.

În figura 6.6 este prezentată schema tehnologică a uzinei de procesare.

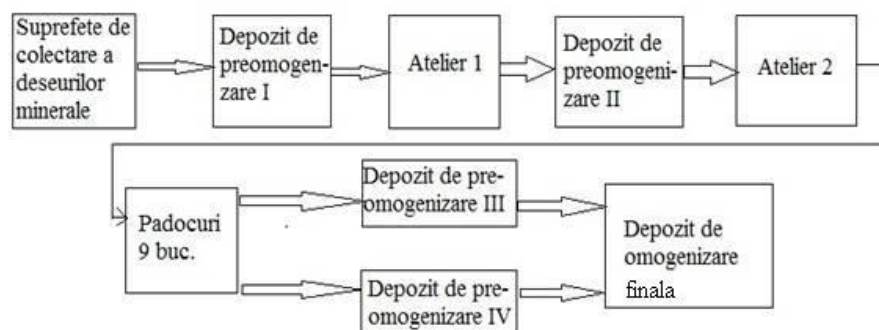


Fig. 6.6 Schema tehnologică a uzinei de procesare.

Atelierul I este alimentat cu mijloace auto cu deșeul aflat în depozitul de preomogenizare I, printr-un buncăr de alimentare (2), reglarea debitului se face prin intermediul unui alimentator vibrator (3). Deșeul este preluat de un transportor cu bandă T1 (5) deasupra căruia este montat extractorul magnetic (6) ce extrage fierul vechi aflat în componența deșeurii pe care îl depozitează în padocul special (17), transportorul cu bandă T1 alimentează ciurul vibrator CV1 (7) echipat cu 2 planuri de sitare, acesta separă deșeul în 3 clase granulometrice, clasa 0 – 35 mm va constitui deșeul pentru alimentarea Atelierului 2, clasa granulometrică 35 – 80 mm este preluată de transportorul cu banda T3 (9) și alimentează concasorul (11) unde se face concasarea la granulație <35 mm deșeu ce va fi reintrodus la alimentarea instalației. Clasa granulometrică >80 mm este evacuată.

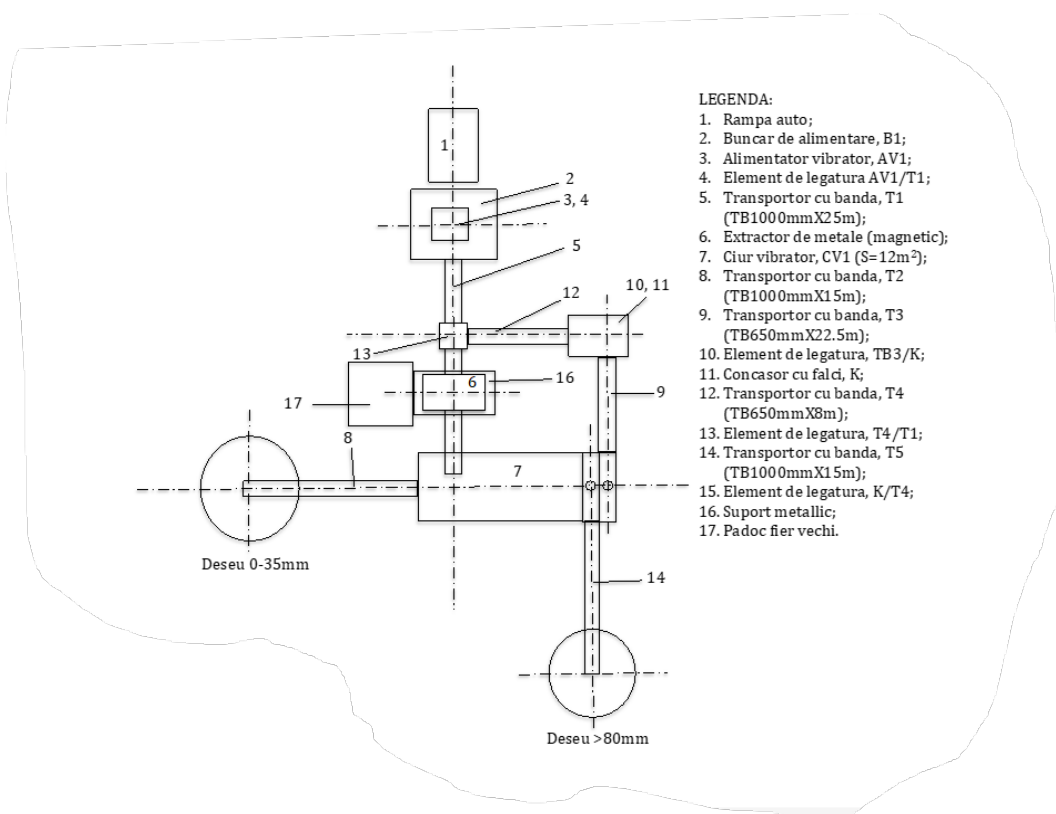


Fig. 6.7 Schema tehnologica a instalației de clasare-concasare deșeurilor minerale

Instalația mobilă de sortare concasare (Atelier 1) este formată din: buncăr de alimentare, extractor electro-magnetic pentru fier vechi, ciur vibrator cu 3 planuri de sitare, concasor cu fălci și transportoare cu bandă de legătură

În cadrul Atelierului 1 au loc următoarele procese:

- eliminarea deșeurilor metalice feroase;
- eliminarea deșeurilor din plastic, cauciuc, textile și resturi vegetale;
- eliminarea deșeurilor minerale cu granulația mai mare de 80 mm;
- concasarea deșeurilor minerale cu granulația între 35 mm și 80 mm;
- clasarea materialelor în 2 – 3 clase granulometrice.

Produsele obținute se stochează temporar într-un alt depozit de preomogenizare (Depozit de preomogenizare II), unde suportă alte operații de omogenizare.

Totalitatea lucrărilor și echipamentelor utilizate în cadrul acestui prim proces de curățare și concasare alcătuiesc Atelierul 1.

6.3. Instalația de procesare a deșeurilor minerale

Din depozitul de preomogenizare II, unde se află un amestec de minerale, sort $0 \div 35$ mm, materialele (amestecul de minerale) sunt introduse în Atelierul 2 - Instalația de procesare deșeurilor minerale (IPDM). În figura 6.8 este prezentat schematic fluxul tehnologic al instalației de procesare deșeurilor minerale. Echipamentele componente ale IPDM sunt prezentate în Tabelul 6.2

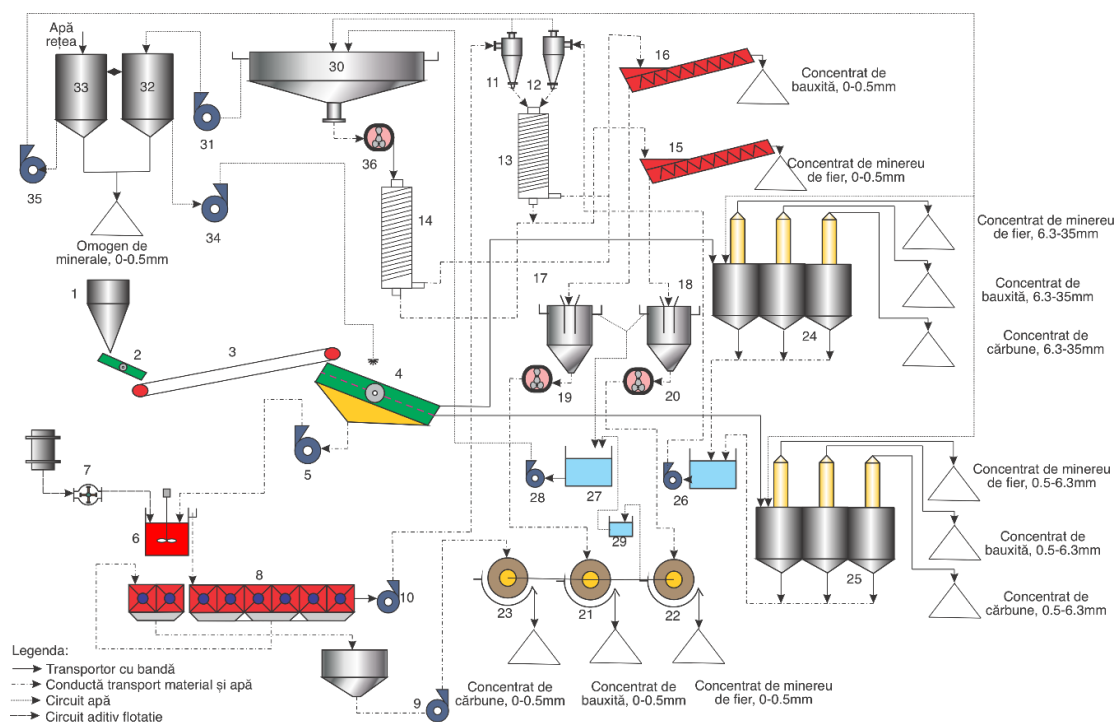


Fig. 6.8 Flux tehnologic IPDM

6.3.1 Descrierea fluxului tehnologic

Instalația este alimentată cu mijloace auto prin buncărul (1), dozarea fluxului de deșeu se face cu ajutorul alimentatorului vibrator (2), fluxul de material este transportat către ciurul vibrat (4) prin intermediul unei benzi transportoare (3). Ciurul vibrat face o sortare granulometrică și împarte deșeu în 3 clase granulometrice ce vor fi tratate separat, separarea este un proces umed și aici se adaugă și apa necesară procesului din rezervorul (32) prin intermediul unei pompe centrifugale (34). Separarea constituenților din masa de deșeu se face pe clase granulometrice datorită comportamentului diferit al granulelor în funcție de dimensiunile acestora. Clasele granulometrice sunt:

a. Clasa granulometrică 0-0.5mm.

Fracția sub 0.5mm împreună cu apa adăugată este preluată de pompa (5) și transferată în agitator (6) pentru a fi condiționată cu aditivul de flotație introdus prin intermediul unei pompe dozatoare (7). Din agitator pătrunde în mașina de flotație (8) unde este separat amestecul de cărbuni și este transferat prin intermediul pompei centrifugale (9) către sistemul de filtrare (23) ce extrage apa și evacuează "Concentratul de cărbuni, 0 – 0.5mm", apa rezultată din procesul de filtrare este colectată în bazinul colector (29).

Refuzul mașinii de flotație este transferat prin intermediul unei pompe centrifugale (10) către ansamblu de hidrocicloane (11) unde se face o primă separare a apei de material pentru asigurarea diluției în vederea procesării pe spirala de concentrare (13). Apa este transferată către îngroșător (30) iar materialul este transferat pe spirala de concentrare (13).

Spirala de concentrare (13) separă materialul în 2 sorturi - ”greu” și ”ușor”, aceste 2 sorturi intră în clasoarele spiral (15) respectiv (16) cu ajutorul cărora sunt extrase 2 produse cu viteza de sedimentare mare respectiv ”*Concentrat de minereuri de fier, 0-0.5mm*” și ”*Concentrat de bauxite, 0-0.5mm*”.

Amestecul de apa și material cu viteza de sedimentare medie este pompat în cele 2 îngroșătoare (18) și (17) unde se sedimentează, apa din supra scurgere, limpezită fiind transferată către bazinul de nivel constant (27). Cele 2 îngroșătoare (18) și (17) asigură diluția necesară pentru ca marfa să fie transferată prin intermediul pompelor peristaltice (20) și (19) către ansamblele de filtrare (22) și (21) unde sunt extrase produsele ”*Concentrat de minereuri de fier, 0-0.5mm*” și ”*Concentrat de bauxite, 0-0.5mm*”. Apa extrasă din filtrare este colectată în bazinul colector (29) și este pompată în bazinul de nivel constant (27).

Bazinul de nivel constant (27) colectează apă și particule cu viteza de sedimentare mare (levigabile), turbureala colectată este pompată cu pompa centrifugală (28) către îngroșătorul (30). În îngroșător (30) se produce o sedimentare a fracțiilor levigabile, acest sediment fiind transportat cu ajutorul pompei peristaltice (36) și reprocessat de spirala de concentrare (14) ce separă sedimentul în 2 sorturi - ”greu” și ”ușor”, aceste 2 sorturi intră în clasoarele spiral (15) respectiv (16) unde se produce reprocessarea.

Apa limpezită în îngroșător (30) este transferată cu pompa centrifugală (31) către rezervoarele de apă (32) și (33). Sedimentul din aceste rezervoare este extras și reprezintă produsul ”*Omogen de minerale, 0-0.5mm*”.

b. Clasa granulometrică 0.5 – 6.3mm

Deșeul separat granulometric de către ciurul vibrator (4) de granulație 0.5-6.3mm este transferat prin intermediul unui transportor cu bandă către mașina de zețaj (25). Zețajul este procedeul prin care se produce separarea gravitațională pe baza densității într-un curent pulsatoriu de apă. Apa necesară procesului provine de la rezervorul (33) este pompată cu ajutorul pompei centrifugale (35).

Mașina de zețaj (25) separă deșeul în 3 sorturi ” *Concentrat de minereuri de fier, 0.5-6.3mm*”, ” *Concentrat de bauxite. 0.5-6.3mm*” și ” *Concentrat de cărbuni, 0.5-6.3mm*”. Apa de proces recuperată ce poate conține particule de material mai mici ca 0.5mm este pompată cu pompa centrifugală (26) în ansamblu de hidrocicloane (12) unde se face condiționarea pentru a intra în circuitul de procesare a fracției 0 – 0.5mm.

c. Clasa granulometrică 6.3 – 35mm

Deșeul separat granulometric de către ciurul vibrator (4) de granulație 6.3 - 35mm este transferat prin intermediul unui transportor cu bandă către mașina de zețaj (24). Apa

necesară procesului provine de la rezervorul (33) pompată cu ajutorul pompei centrifugale (35).

Mașina de zețaj (24) separă deșeurile în 3 sorturi ” *Concentrat de minereuri de fier, 6.3 - 35mm*”, ” *Concentrat de bauxite, 6.3 - 35mm*” și ” *Concentrat de cărbuni, 6.3 - 35mm*”. Apa de proces recuperată ce poate conține particule de material mai mici ca 0.5mm este pompată cu pompa centrifugală (26) în ansamblu de hidrocicloane (12) unde se face condiționarea pentru a intra în circuitul de procesare a fracției 0 – 0.5mm.

6.3.2. Componentele instalației de procesare deșeurilor minerale

Datele constructive ale componentelor instalației de procesare deșeurilor minerale au fost stabilite în urma cercetărilor efectuate și oferite de diverși producători pe baza cerințelor specifice.

Produsele obținute din procesarea deșeurilor au calitățile fizice și chimice necesare pentru a putea fi reintroduse în circuitul economic. În Anexa 1 sunt prezentate certificate de analiză pentru sorturile de produse efectuate de surveyori acreditați.

Capacitatea proiectată de „procesare” a Atelierului nr.1 este de 100 t/h, respectiv 1400 t/zi luând în calcul două schimburi de 8 h/zi din care 7 ore de funcționare pe fiecare schimb, restul timpului fiind alocat operațiilor de pornire, oprire și întreținerea utilajelor.

Instalațiile pentru procesarea deșeurilor minerale nu lucrează toate în același timp, acestea sunt folosite în funcție de necesitățile de prelucrare ale deșeurilor.

6.4. Bilanț de masă

Produsele obținute după tratarea deșeurilor minerale sunt:

Concentrat de minereuri de fier, granulație 0÷6.3 mm, umiditate cca.10%, conținut de fier min. 55%, utilizat în industria siderurgică, reprezentând cca. 20% din masa de deșeurii;

Concentrat de minereuri de fier, granulație 6.3÷35 mm, umiditate cca. 8%, conținut de fier min. 55%, utilizat în industria siderurgică, reprezentând cca. 13% din masa de deșeu.

Concentrat de cărbuni, granulație 0÷35 mm, umiditate cca. 10 %, putere calorifică cca. 5000 kcal/kg, cenușă cca.20 %, reprezentând cca. 30% din masa de deșeurii;

Concentrat de bauxite, granulație 0÷35 mm, umiditate cca. 10 %, conținut de Al_2O_3 cca. 35%, utilizat în industria fabricării cimentului și în construcții ca material de adăos pentru umpluturi, reprezentând cca. 30% din masa de deșeu.

Omogen de minerale, granulație 0÷0,5 mm, umiditate cca. 10%, reprezentând cca. 5% din masa de deșeu, pentru acest produs sunt necesare cercetări suplimentare în vederea stabilirii utilității lui.

Deșeuri minerale (cod.19 12 09), din cauciuc și materiale plastice (cod.19 12 04), fier vechi (cod.19 12 02) etc. rezultate în urma tratării, reprezentând cca. 2% din masa de deșeu.

Producția anuală este dependentă de programul de lucru a instalației, factorii meteorologici (instalația nu poate funcționa la temperaturi negative, ploi torențiale, vânturi puternice etc.), factorii de piață, cantitatea de deșeuri minerale etc.

6.5. Impactul instalației de procesare asupra mediului

Deși în cadrul procesului tehnologic se folosesc cantități importante de apă, circa 10% din cantitatea de apă folosită la procesare este absorbită de material, iar restul de cca. 90% este recuperată. Circulația apei între echipamentele instalației de procesare se face prin pompare.

În perioada de exploatare a instalației nu există surse directe de poluare a solului. Se va înregistra un impact pozitiv pe parcursul operării instalației de procesare a deșeurilor minerale datorită ecologizării zonei din cadrul Terminalului de Minereu ce aparține de COMVEX și de eliberarea unor suprafețe importante de teritoriu portuar care poate fi utilizat în alte scopuri, suprafețe sau spații libere din zona terminalului ce sunt utilizate în momentul de față pentru depozitarea deșeurilor.

În perioada de operare, nu există surse de poluare a calității aerului, activitatea fiind de sortare a deșeurilor minerale printr-un proces în urma căruia nu există emisii în atmosferă peste limita admisă.

În cadrul Atelierului 1, unde se realizează sortare și concasare, procesele derulate nu produc emisii peste limita admisibilă întrucât deșeurile minerale sunt umede. În perioadele de secetă, acestea se vor umecta cu mijloace mobile.

Exploatarea instalației de procesare a deșeurilor minerale generează surse de zgomot și de vibrații care se încadrează în limitele stabilite de STAS 10009 / 1988.

Nivelul de zgomot din exploatarea echipamentelor (de ex. motoare, concasoare) este situat sub limitele stabilite în STAS 10009/1988, acest lucru fiind monitorizat constant.

6.6. Concluzii parțiale

În acest capitol, s-a realizat o analiză detaliată a deșeurilor din Portul Constanța, identificând materialele principale, cum ar fi minereul de fier, bauxita, cărbunii și calcarul. Analiza sortimentală a fost crucială pentru optimizarea utilizării resurselor și gestionarea eficientă a deșeurilor, facilitând luarea unor decizii informate în procesele de separare și recuperare.

Pentru separarea componentelor minerale, s-au propus tehnici precum sortarea fizică, separarea gravitațională, separarea magnetică și flotația, fiecare fiind aplicabilă pentru diferite clase granulometrice. Instalațiile de procesare sunt esențiale în acest context: Atelierul 1 utilizează o instalație mobilă de sortare și concasare, în timp ce Atelierul 2

dispune de echipamente avansate pentru procesare, inclusiv buncăre, transportoare, mașini de flotație și spirale de concentrare.

Studiul nu doar că detaliază compoziția deșeurilor din port, dar oferă soluții pentru gestionarea lor eficientă, promovând reciclarea și reutilizarea resurselor minerale, contribuind astfel la sustenabilitatea economică a industriilor siderurgică, energetică și a construcțiilor.

Capitolul 7 – Cercetări privind utilizarea și valorificarea omogenului de minerale

Singurul produs obținut prin procesarea deșeurilor minerale care nu are o utilitate clară este “Omogenul de minerale”. Putem identifica două direcții de utilizare: separarea compușilor minerali prin metode mai avansate sau utilizarea acestuia în forma actuală

7.1. Cercetări în vederea separării compușilor minerali prin floculare selectivă

O metodă promițătoare pentru prelucrarea minereurilor de fier cu granulație fină este flocularea selectivă, care a fost intens studiată în ultimele decenii. Aceasta implică utilizarea unui nămol mixt de minereu de fier și alte materiale (bauxită, cărbune etc.) cu particule mai mici de 0,5 mm. Flocularea selectivă nu doar că reduce impactul asupra mediului, dar poate contribui la economia circulară prin valorificarea deșeurilor (Tammishetti, 2017). Scopul cercetării este de a evalua eficiența acestei metode în separarea mineralelor de fier de impurități, cu intenția de a o implementa în instalațiile de procesare a deșeurilor.

7.1.1. Materiale și metode

Reziduurile din Instalația de Procesare a Deșeurilor Minerale din Portul Constanța au fost eșantionate manual, folosind 100 kg dintr-un total de 100 incremente. După amestecare și omogenizare, s-a selectat o probă reprezentativă de 5 kg, denumită „proba K”. Proba a fost cernută pentru a obține trei fracțiuni granulometrice (K1, K2 și K3) și apoi supusă tratamentului cu magnet pentru separarea fracțiilor magnetice de cele nemagnetice.

Au fost obținute 6 probe pentru analiza SEM-EDS și difracția cu raze X: K1, K1M, K2, K2M, K3 și K3M. Reactivii folosiți au fost poliacrilamida anionică (PAM A100 0,1%) ca floculant, NaOH 0,1M ca modificator al pH-ului, și SHMP 0,02 M ca dispersant, cu consumuri de 250 g/t și 80 g/t, respectiv.

7.1.2. Cercetări de sedimentare și floculare

S-au realizat experimente de sedimentare naturală și cu floculant (poliacrilamidă) la o densitate a pulpei de 8% solid. Testele au fost efectuate în pahar de 500 ml, cu 40 g probă uscată în 500 ml apă distilată, folosind 250 g/t PAM și 80 g/t SHMP dispersant, la pH=4, 6 și 10,5.

Pentru determinarea efectului reactivilor asupra decantării, inițial s-au realizat teste fără reactivi. Ulterior, toate testele au fost efectuate la pH=10,5, ajustat cu 5% NaOH pentru o dispersie vizibilă.

De asemenea, a fost determinată densitatea probei brute: 2,279 g/cm³.

7.1.3. Analiza SEM-EDS și XRPD

Analiza SEM-EDS a agregatului polimineral neșlefuit - proba K, a evidențiat prezența granulelor cu o dimensiune maximă de până la aproximativ 400 micrometri. Pe suprafața majorității granulelor se poate observa aglomerarea pulberilor de dimensiuni mici ale

Există în mare parte granule care reprezintă un fel de compozit compus din cel puțin două faze, precum și granule care conțin particule cu granulație fină din alte faze pe suprafața lor. Acest lucru este prezent în toate fracțiunile investigate, în special în K1. Astfel de exemple sunt semnificativ mai puțin reprezentate în cea mai mică fracțiune, granulele sunt mai omogene, ceea ce a facilitat identificarea fazelor minerale.

Având în vedere observațiile menționate anterior, este clar că rezultatele determinării mineralogice obținute prin analiza cu raze X a materialului testat diferă în raport cu fazele care ar putea fi determinate prin analiza EDS efectuată sub formă de analiză punctuală.

Analiza difracției cu raze X a evidențiat prezența magnetitului în toate fracțiunile magnetice, în timp ce această fază a fost absentă în fracțiunile nemagnetice, ceea ce era de așteptat. Hematitul, gipsitul și cuarțul sunt prezente în ambele fracțiuni.

Analiza EDS a arătat concentrații ridicate și ridicate de carbon în toate probele analizate. De asemenea, au fost observate granule individuale constând în principal din carbon și oxigen. Analiza cu raze X a stabilit că faza care corespunde cel mai mult materiei amorfe este prezentă numai în proba K1.

În general, compoziția mineralogică a cărbunelui include în principal faze precum cuarț, moscovit, caolinit, carbonați (calcit, dolomită, siderit), oxizi (magnetit, hematit) și pirită, cu excepția cazului în care a fost calcinată. (Ritz, 2010)

Prezența cuarțului, hematitului, magnetitului, calcitului, dolomitului, goethitului și silicaților stratificați ca faze principale care pot corespunde compoziției cărbunelui sunt confirmate de analiza cu raze X, cu faptul că fazele care conțin sulf (de exemplu, sulfuri) lipsesc în probele noastre. Gibbsitul a fost, de asemenea, identificat prin această analiză, dar prezența sa nu are legătură cu compoziția cărbunelui descrisă anterior.

Natura eterogenă a materialului este mai vizibilă după cartografierea EDS elementară.

7.1.4. Teste de floclare selectivă

În sistemele solide-lichide, viteza de sedimentare a solidelor este influențată de dimensiunea și forma granulelor, densitatea fluidului și a solidelor. Diminuarea dimensiunii particulelor reduce viteza de sedimentare, ceea ce necesită tehnica de floclare pentru a accelera procesul, în special pentru particulele fine.

Cercetarea a vizat utilizarea floclării selective pentru a maximiza procentul de oxid de fier în precipitat și pentru a separa impuritățile în preaplin. S-au ales reactivii (dispersant și floclant) care au avut rezultate bune în studiile anterioare pentru oxizi de fier.

În același timp, există o creștere a conținutului altor elemente din suspensie (și, prin urmare, o scădere a celor din sediment), acesta a fost unul dintre obiectivele acestei cercetări și care indică posibilitatea floclării selective a minereului de fier din alte impurități în astfel de sisteme complexe. Teoretic, floclarea selectivă depinde de mulți parametri, cum ar fi: chimia suprafeței particulelor, distribuția dimensiunii particulelor, gradul de dispersie a particulelor, grupurile funcționale ale polimerului etc.

7.2. Cercetări privind valorificarea omogenului de minerale în agricultură

Studiul omogenului de minerale fundamentează utilizarea rațională a acestuia ca îngrășământ și amendament, cu scopul obținerii unor producții superioare atât cantitativ cât și calitativ, în ceea ce privește creșterea fertilității solului, dar și protejarea mediului înconjurător.

7.2.1. Metodologie

Pentru a evalua aplicabilitatea produsului ca îngrășământ pe terenuri agricole, s-au analizat macroelementele (N, P, K), mezoelementele (Mg, S, Na) și microelementele (Cu, Zn, Fe, Mn), precum și metalele grele pentru a determina riscurile de acumulare în sol.

Produsul are un potențial de fertilizare scăzut în macroelemente, cu azot de 0,32% și valori sub limita de detecție pentru fosfor, potasiu și sulf. Concentrația de mezoelemente este de 0,288% Mg și 0,026% Na. Carbonul organic este de 8,9%, iar pierderea la calcinare este de 28,40%. Experimentele pe haldele de steril, unde existau reziduuri de cărbune, au arătat că în 2-3 ani de cultivare, producția de grâu și porumb poate crește datorită activării cărbunelui de către microorganismele din sol.

Testarea cu HCl a relevat că microelementele sunt reduse, permițând aplicarea unor doze mari cu risc scăzut de acumulare în sol. Se recomandă efectuarea unor studii suplimentare în vase de vegetație și, ulterior, în câmpuri experimentale pentru a evalua eficiența produsului și impactul asupra mediului.

În cadrul ICPA, s-au realizat experimente în vase de vegetație, cu substrat de 1,5 kg/ghiveci, variind proporția de omogen de minerale (100%, 50%, 25%, 12,5%, 0%) și folosind îngrășăminte minerale NPK 15:15:15 (1 g/ghiveci: 0,15 g N, 0,15 g P, 0,15 g K).

7.2.2. Rezultate obținute

O recoltă de grâu (*Triticum aestivum L.*) a fost semănată pe 23 ianuarie 2020 și a răsarit pe 27 ianuarie 2020. Recolta a fost recoltată pe 2 martie 2020. După uscarea în cuptor a probelor de plante recoltate la 70 ° C, acestea au fost cântărite, măcinate și analizate pentru conținutul de azot, fosfor și potasiu folosind metoda Kjeldhal, dozarea colorimetrică cu metavanadat de amoniu și, respectiv, dozarea fotometrică cu flacără. Metodele de analiză utilizate au fost SR EN ISO 20483/2007, PTL 20 și, respectiv, SR EN ISO 6869:2002, PTL 24.

Tabelul 7.11 prezintă rezultatele care evidențiază influența diferitelor doze de omogen de minerale cu și fără îngrășămintă chimice asupra producerii substanței uscate la grâu. Datele evidențiază următoarele.

Tabelul 7.11 - Influența raportului dintre sol și omogenul de minerale, cu și fără îngrășămintă minerale, asupra producției de substanță uscată la grâu.

Proba Nr.	Compoziție	Masa uscată (g/vas)	%	Diferența de masă
1.	OM 100%	0.352	74.26	-0.122
2.	OM 50% + Sol 50%	0.561	118.35	0.087
3.	OM 25% + Sol 75%	0.491	103.59	0.017
4.	OM 12,5% + Sol 87,5%	0.571	120.46	0.097
5.	Sol 100%	0.474	100.00	0,000
6.	OM 100%+NPK	0.530	111.81	0.056
7.	OM 50% + Sol 50% + NPK	0.684	144.30	0.210
8.	OM 25% + Sol 75% + NPK	0.803	169.41	0.329
9.	OM 12,5% + Sol 87,5% + NPK	0.635	133.97	0.161
10.	Sol 100% + NPK	0.706	148.95	0.232

- Producția de substanță uscată crește odată cu creșterea greutateii solului din amestec.
- Omogenul de minerale nu a produs toxicitate plantelor, plantele apărând și dezvoltându-se normal, neavând efecte toxice vizibile datorita produsului. Producțiile mai scăzute se datorează conținutului redus de materie organică și nutrienți din omogenul de minerale, dar cel puțin în primul ciclu de vegetație nu prezintă toxicitate.
- Introducerea omogenului de minerale în substratul de cultură nu a condus la efecte fitotoxice.
- Fertilizarea a dus la creșteri ale producției, creșteri care au crescut odată cu ponderea participării solului la amestec.
- Datele obținute ne permit să apreciem că administrarea unor doze omogen de 10-30 t/ha de minerale pe terenurile agricole nu duce la deteriorarea culturii agricole și constituie o metodă de integrare a acestui produs în mediul înconjurător.
- Cercetările viitoare ar putea conduce la îmbunătățirea caracteristicilor produsului și la o mai bună recuperare a acestuia, pornind de la ideea că în natură nimic nu este

inutil și doar lipsa cunoștințelor la un moment dat nu duce la valorificarea produsului respectiv.

Datele prezentate evidențiază influența amestecului omogen de minerale cu solul, cu sau fără îngrășămintă, asupra conținutului de azot din frunzele de grâu. Valorile azotului se încadrează în limitele normale ale conținutului de azot din frunze de grâu atât în varianta fertilizată, cât și în cea nefertilizată.

Fertilizarea minerală a crescut valorile azotului în frunzele de grâu în toate variantele amestecului de omogen de minerale și sol. Atât în varianta fertilizată, cât și în cea nefertilizată, nivelul azotului a fost mai mare în substratul format din 25% minerale omogene cu 75% sol.

7.3. Concluzii parțiale

Fazele minerale din Omogenul de minerale, obținut din deșeurile portuare (proba K) în iazul de decantare din Constanța, sunt predominant minereu de fier, cărbune și bauxită (gipsit). Analizele EDS și XRPD au arătat că granulele principale conțin până la 80% carbon și oxigen, iar granulele mai mici conțin fier și oxigen. Analiza cu raze X a confirmat prezența cuarțului, hematitului, magnetitului, calcitului, dolomitului și goethitului, dar nu a găsit sulfuri. Gipsitul identificat nu este asociat cu compoziția cărbunelui.

Flocularea selectivă, folosind un floclant comercial pe bază de poliacrilamidă anionică, a fost eficientă la pH 10,5, cu o îmbunătățire a conținutului de fier după floculare (34,18% în general și 41,38% pentru clasa -25+0 μm), și o recuperare a Fe de 90,43–94,24%. Extinderea timpului de sedimentare la 5 minute a fost benefică.

Evaluarea impactului asupra producției de grâu a arătat rezultate promițătoare, fără efecte fitotoxice. Creșterea producției a fost proporțională cu cantitatea de omogen de minerale, iar valorile azotului au fost normale. Cele mai mari valori de fosfor s-au obținut cu o participare de 12,5-25% din omogenul de minerale, fertilizat cu NPK. Totuși, conținutul de potasiu a fost scăzut și variabil. Se sugerează utilizarea produsului împreună cu îngrășămintă minerale NPK, în doze de 10-30 t/ha.

Cercetările viitoare vor explora optimizarea condițiilor pentru îmbunătățirea conținutului de potasiu și vor continua evaluarea efectelor pe termen lung. Studiile preliminare indică faptul că omogenul de minerale poate fi un adaos valoros pentru substratul culturii și poate contribui la creșterea producției agricole și protecția mediului. În domeniul procesării mineralelor, flocularea selectivă a demonstrat că separarea fierului de impurități este posibilă, promovând economia circulară și reducând impactul asupra mediului.

Capitolul 8 – Contribuții și concluzii

8.1. Concluzii finale

Lucrarea analizează compoziția minerală și proprietățile fizico-chimice ale deșeurilor din Portul Constanța, esențiale pentru prelucrare și valorificare industrială. Se detaliază analiza chimică și mineralogică, inclusiv densitatea, umiditatea, culoarea, luciul, magnetismul și conductivitatea electrică ale deșeurilor, relevante pentru clasificare și concentrare. De asemenea, se examinează proprietățile de coeziune precum duritatea, clivajul și dimensiunea granulelor, și se subliniază importanța compoziției petrografice și gradului de incarbonizare al cărbunilor, inclusiv proprietățile optice, electrice și magnetice.

Lucrarea evidențiază optimizarea metodelor de prelucrare, trecerea de la tehnologiile simple la fluxuri tehnologice complexe și importanța ecologizării zonelor afectate. Se detaliază procedurile de procesare mecanice, fizico-chimice și speciale, și se prezintă analizele chimice care arată predominanța oxizilor de fier și combustibililor fosili. Compoziția granulometrică a deșeurilor și eficiența floculanților, cum ar fi Magnafloc, sunt discutate pentru dezvoltarea unor strategii eficiente de reducere și valorificare a deșeurilor.

Metodologia riguroasă utilizată include colectarea mecanizată a probelor, omogenizarea și separarea fizică și chimică, subliniind importanța analizei sortimentale pentru optimizarea resurselor. Se propun tehnici de separare și se prezintă instalațiile de procesare necesare, promovând reciclarea și reutilizarea resurselor minerale. În concluzie, lucrarea oferă soluții eficiente și sustenabile pentru gestionarea și valorificarea deșeurilor minerale, sprijinind practicile industriale și de mediu..

8.2. Contribuții personale

Au fost propuse metode de procesare a deșeurilor minerale care reduc consumul de combustibil și agenți de leșiere, minimizând impactul ambiental. De asemenea, cheltuielile de transport sunt reduse prin depozitarea deșeurilor sterile aproape de locurile de exploatare.

Contribuțiile semnificative din aproximativ 25 de ani de operare în Portul Constanța sunt prezentate, inclusiv mecanismele de generare a deșeurilor și o abordare strategică în gestionarea acestora. Este descris un proces original de recuperare a materiilor minerale reutilizabile și importanța mărunțirii pentru separarea ulterioară.

Metodele de valorificare examinate includ prepararea cărbunilor, minereurilor de fier și fabricarea cimentului, subliniind contribuția la economia circulară și reducerea impactului asupra mediului. Analiza sortimentală detaliată identifică și cuantifică constituenții principali ai deșeurilor.

S-a studiat și posibilitatea valorificării economice a zăcămintelor cu conținut redus de substanțe utile, procesarea acestora permițând obținerea de produse minerale de calitate. Rezultatele teoretice au fost validate prin publicații și conferințe, iar aplicabilitatea lor a fost demonstrată la instalația de procesare din Portul Constanța, operabilă în parametri optimi

din 2019. Cercetările au inclus și optimizarea instalației pentru a respecta standardele de calitate cerute..

8.3. Direcții de cercetare ulterioare

Cercetările asupra omogenului de minerale din deșeurile portuare au arătat prezența unui amestec de minereu de fier, cărbune și bauxită. Flocularea selectivă s-a dovedit eficientă pentru separarea mineralelor, dar sunt necesare cercetări suplimentare pentru a produce materiale utilizabile în industrie.

Impactul omogenului de minerale asupra producției agricole a fost evaluat, indicând că nu are efecte fitotoxice asupra plantelor de grâu și poate chiar crește producția vegetală. Acest lucru sugerează direcții de cercetare ulterioară pentru optimizarea utilizării sale.

Contribuțiile generale evidențiază importanța floculării selective și a utilizării omogenului de minerale în agricultură, promovând economia circulară și reducerea impactului asupra mediului.

Bibliografie selectivă

1. Schulze, D. *Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow*, Springer, 2021, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-76720-4>.
2. Dr. Ing. Mihai Eugen – *O noua abordare privind comportarea în exploatare a transportoarelor cu banda*, Universitatea din Galați, Teza de doctorat, 2001.
3. Nicolae, A.,ș.a., *Dezvoltarea durabilă în siderurgie prin valorificarea materialelor secundare*, București, Editura Printech, 2004.
4. Mihai Marinescu, *Exploatarea si managementul resurselor minerale*, Editura Universității București, 2011.
5. *European Steelworks Energy Committee Energy Reporting*, Yann de Lassat, Association Technique de la Sidérurgie Française, June 2001.
6. E. S. Alvim, R. M. Fernandes Lima, *Selective Flocculation/Magnetic Separation of Ultrafine Iron Ore Particles with Corn Starch and Polyacrylamides: A Comparative Study*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review (2023), DOI: 10.1080/08827508.2023.2214293.
7. A. Mihai, N. Mărin, Lj. Tankosic, *Agrochemical Effects of Tailings from Mineral Waste Processing Plant on Wheat Crop*, Proceedings XIX – Mineral Processing Congress (2023), Mitrovice, p. 215 – 220, ISBN 978-9951-9138-0-5.
8. Tankosić, Lj.; Tančić, P.; Sredić, S.; Nedić, Z., *Comparative Study of the Mineral Composition and Its Connection with Some Properties Important for the Sludge Flocculation Process-Examples from Omarska Mine*, Minerals 2018, 8, 119; doi:10.3390/min8030119.
9. A. Mihai, *Separation of the Constituents from Mineral Waste Using Flotation*, Journal of Economics and Technologies Knowledge, Vol. 1, Nr. 2, (2015), ISSN-2360-5499, ISSN-L 2360-5499.
10. A. Mihai, *Mineral Waste Management in the Port of Constanta*, Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrade, 2015, ISBN 978-86-82673-10-1.
11. A. Mihai, M. Lazăr, C. Bădulescu, C. Traista, *The Origin of Mineral Waste from Constanța Port and the Necessity to Introduce It into Circular Economy*, Mining Revue, Vol 29, issue 4/2023 pp. 87-95 ISSN-L 1220-2053/ISSN 2247-8590. DOI: 10.2478/minrv-2023-0033.
12. R. Sârbu, C. Bădulescu, 2010 - *Tehnici și tehnologii de procesare a resurselor minerale* - Note de curs, Petroșani.
13. I. Crăescu, S. Krausz, D. Constantin, R. Sârbu, N. Haneș, 1982 - *Prepararea substanțelor minerale utile*, Editura didactică și pedagogică, București.
14. S. Krausz, N. Cristea, G. Cristea, C. Căpușan, 2013 – *Technologies for useful component recovery from harbor mineral landfill*. Proceedings of the XV Balkan Mineral Processing Congress, Sozopol, p.1066-1070.
15. S. Krausz, P. Ilie, 2001 - *Teoria și tehnologia flotației*. Monografie, Ed. MatrixRom, București.