

**UNIVERSITATEA DIN PETROȘANI**

**ȘCOALA DOCTORALĂ**



**RECUPERAREA ȘI VALORIFICAREA  
SUBSTANȚELOR MINERALE ȘI  
ELEMENTELOR UTILE DIN ȘLAMURILE  
VERZI PROVENITE DIN INDUSTRIE**

**~ REZUMAT ~**

**CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:**

Prof. univ. dr. Lazăr Maria

**STUDENT DOCTORAND:**

Stuparu (Traistă) Camelia

2024

## CUPRINS

INTRODUCERE	4
CAPITOLUL 1. Tehnologii de procesare a minereurilor de crom care generează şlamurile verzi	7
1.1. Tehnologii de producere a sărurilor de crom hexavalent	7
1.2. Utilizarea industrială a cromului.	9
1.3. Utilizarea de crom (III) din crom hexavalent ca produs intermediar	11
1.3.1. Fabricarea sărurilor pentru tăbăcirea pielii (sulfați de crom (III))	12
1.3.2. Fabricarea pigmentilor de crom (VI).	13
1.4. Finisarea metalelor cu dicromat	13
1.5. Încercări de valorificare a nămolului verde indicate de literatura de specialitate	14
CAPITOLUL 2. Considerații teoretice referitoare la procedeele de valorificare a şlamurilor verzi	16
2.1. Procedee de exploatare a şlamurilor verzi	16
2.1.1. Utilajele folosite în procesul de exploatare	18
2.2. Metode fizice de separare. Clasare simptotică în conul clasor	19
2.2.1. Separarea prin hidrociclone	20
2.2.2. Concentrarea pe mese oscilante	21
2.2.2. Separarea în câmp magnetic	22
2.2.3. Separarea în câmp electric	23
2.2.4. Separarea prin ultracentrifugare	23
2.3. Metode chimice de separare (leșierea)	24
2.3.1. Considerații teoretice privind solubilizarea oxidului de magneziu	24
2.3.2. Factorii care influențează produsul de solubilitate.	26
2.3.3. Proprietățile precipitatelor.	27
2.4. Precipitarea oxidului de magneziu	28
CAPITOLUL 3 Descrierea batalurilor de nămol verde aparținând fostei S.C. Bicapa S.A. Târnăveni	29
3.1. Descrierea batalurilor de nămol verde	29
3.1.1. Generalități privind Fabrica BICAPA Târnăveni	29
3.1.2. Caracteristici geomorfologice și hidrogeologice ale batalurilor	30
3.2. Caracteristicile materialului depus în bataluri	32
3.2.1. Calculul emisiilor de crom hexavalent din iazurile de şlam verde	32
3.2.2. Repartiția densității materialului în volumul batalurilor de şlam verde	33
3.2.2. Repartiția concentrației elementelor utile în volumul batalurilor de şlam verde	38
3.3. Impactul asupra mediului datorat depozitării şlamului verde	45
3.3.1. Impactul depozitării şlamului verde asupra apelor de suprafață.	45
3.3.2. Impactul depozitării şlamului verde asupra apelor subterane.	45
3.3.3. Impactul funcționării S.C. BICAPA S.A. asupra calității solului.	46
CAPITOLUL 4. Teste preliminare de valorificare a şlamurilor verzi	48

4.1. Încercări de separare prin clasare	48
4.2. Încercări de separare în câmp electric și magnetic	49
4.2.1. Teste de separare în câmp magnetic	49
4.2.2. Teste de separare în câmp electric	50
4.3. Încercări de separare prin clasare simpotică	51
4.3.1. Separarea în con clasor	51
4.3.2. Separarea prin hidrociclone	51
4.3.3. Încercări de separare prin ultracentrifugare	52
4.3.4. Încercări de separare pe mese	53
4.4. Încercări de separare prin flotație.	53
4.5. Concluzii privind eficiența utilizării metodelor fizico-chimice de separare	55
CAPITOLUL 5. Exploatarea șlamului verde din bataluri	56
5.1. Selectarea metodei de exploatare a batalurilor de șlam - Graiferul	56
5.2. Descrierea tehnologiei de exploatare a batalurilor	56
5.3. Descrierea fluxului tehnologic al instalației propuse	57
5.4. Etapele operațiilor unitare de valorificare	58
CAPITOLUL 6. Treapta I de valorificare – recuperarea cromului, magneziului și a calciului	67
6.1. Hidratarea și spălarea șlamului verde	67
6.2. Extracția magneziului prin leșiere cu dioxid de carbon	68
6.3. Extracția calciului prin leșiere cu clorură de amoniu	72
6.4. Extragerea cromului hexavalent prin schimb ionic	75
6.5. Treapta II de valorificare , eliminarea rezidului final din treapta I de valorificare	75
6.6. Extracția mineralelor utile din rezidul rezultat după leșierea cu hidroxid de sodiu	78
6.7. Epurarea apelor reziduale	79
6.8. Tehnologii suplimentare sau alternative de valorificare a șlamurilor verzi	81
6.8.1. Recuperarea cromului hexavalent prin electrodiализă	81
6.8.2. Extracția nichelului	83
6.8.3. Extracția vanadiului	84
6.8.4. Extracția reniului	86
CAPITOLUL 7. Eficiența tehnico-economică a procedurii propuse pentru exploatarea șlamului verde	88
7.1. Bilanțul de masă	88
7.1.1. Etapa I Extragerea magneziului, cromului și a calciului.	89
7.1.2. Etapa II Extragerea fierului, aluminiului, magneziului sub formă periclazică, siliciului și a cromitului;	100
7.2. Bilanțul de energie	110
7.3. Calculul eficienței economice a procedurii propuse	111
CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE	117
CONCLUZII	117
CONTRIBUȚII PERSONALE	119
DIRECȚII VIITOARE	120

## INTRODUCERE

Conceptul de dezvoltare durabilă în gospodărirea resurselor minerale presupune, în general, efectuarea activităților astfel încât să se prevină afectarea mediului și a calității vieții în zonele respective. Martori ai ignorării acestui deziderat de-a lungul vremurilor, sunt „munții” de sterile depozitate în halde, a căror apariție se datorează dezinteresului pentru o valorificare complexă a resurselor minerale. Toate măsurile adoptate sunt justificate de recunoașterea – destul de târzie – a faptului că planeta noastră are o capacitate limitată de a satisface cererea crescândă de resurse naturale neregenerabile din partea sistemului socio-economic și de a absorbi efectele distructive ale folosirii lor.

Ținând cont de evoluția pieței, începând din 2011, cererea pentru metale este în continuă creștere, datorită faptului că sunt utilizate în cadrul tehnologiilor moderne și de vârf. Exploatarea lor a devenit o preocupare privind mediul înconjurător, prin modificarea ecosistemelor, poluarea și generarea de deșeuri, dar și a sfârșitului ciclului de viață datorită consumului și producției, arată cât de important este procesul de regândire a utilizării resurselor naturale de către economie și societate, dar și nevoia de a conserva aceste resurse pentru generațiile viitoare.

În ultimii ani, acest concept al economiei circulare și politicile conexe ale acesteia au abordat la scară largă utilizarea resurselor, producția, consumul și deșeurile. Conceptul vizează închiderea circuitului materialelor prin menținerea cât mai mult timp în economie a valorii produselor, materialelor și resurselor. Astfel se reduce efectiv generarea de deșeuri și se presupune utilizarea de materii prime, obținându-se în același timp o reducere a presiunilor asociate. [27]

Cea mai importantă strategie pentru atingerea acestui scop constă în dezvoltarea economiei într-un sistem ”circuit închis” de transformare a materiei și energiei (flow-circular economy) fără atingerea echilibrelor ecologice, prin introducerea deșeurilor în circuit și închiderea fluxului acestora.

Reciclarea deșeurilor în condițiile legislative actuale pare să introducă în fluxul productiv maxim 2/3% din deșeuri, iar restul 1/3 formează deșeuri din alte deșeuri, precum un flux tehnologic (vezi aici arderea deșeurilor). Astfel deducem că, deocamdată, societatea fără deșeuri rămâne la nivelul de utopie.

Definim deșeu orice material care, în forma în care se află, nu mai poate fi utilizat. Orice material (sau obiect) definit ca deșeu în forma în care se află, poate deveni reutilizabil, după ce asupra lui se efectuează o serie de transformări. Este deci necesar să găsim modalități de transformare și domenii de reutilizare a unei părți cât mai mari de deșeuri primare.

Deșeurile rezultă din aproape orice tip de activitate și, mai ales în funcție de sursa care le generează și care le imprimă anumite caracteristici, pot fi încadrate în diferite grupe, după anumite criterii.

În concluzie, industria materialelor și implicit industria minieră se confruntă cu un număr limitat de opțiuni privind: procesele de producție sustenabile, reciclarea materialelor – tehnologii pentru a îmbunătăți colectarea, sortarea, reciclarea și valorificarea deșeurilor,

construirea de noi „ecosisteme industriale”, tehnologii emergente, adică contracte inteligente asociate, blockchainuri, politici coerente pentru stimularea economiei circulare.

Cu toate acestea, majoritatea acestor soluții nu sunt nici eficiente, nici disponibile la scară largă.

**Obiectivul lucrării:** Indubitabil, obiectul principal al valorificării șlamurilor verzi care sunt deșeuri industriale depuse în depozite imense și care conțin elemente poluante și nocive pentru populația din apropiere. Cu atât mai mult se impune dezideratul de a ecologiza zonele respective și, totodată, de a valorifica materialul conținut de acestea, devenind cadrul acestor preocupări ce se încadrează și tematica prezentei cercetări.

Obiectivul principal constă în dezvoltarea unor tehnici de procesare fizică și hidrometalurgică eficiente și viabile din punct de vedere economic, în scopul recuperării metalelor și mineralelor valoroase din șlamul provenit din iazul de la fostul Combinat chimic, BICAPA Târnăveni.

### **Scopul lucrării**

- Prepararea sterilului – exemple de procese tehnologice de procesare/valorificare a șlamurilor verzi din iazul fostei fabrici de la Târnăveni;
- Procesarea hidrometalurgică a acestora în vederea recuperării elementelor de interes respectiv a metalelor cu potențial de valorificare.

În funcție de componența șlamului din iaz și a substanțelor minerale utile recuperate din acesta se pot folosi în diferite domenii de activitate.

Lucrarea de față propune soluții de recuperare a mineralelor utile din batalurile de deșeuri chimice de la Târnăveni, lucru ce ar putea intra în circuitul economiei circulare.

Economie recuperativă: se concentrează pe valorificarea tuturor resurselor, inclusiv a deșeurilor. Exploatarea unor deșeuri istorice, care conțin materiale utile ce pot fi reutilizate în completarea necesarului de materiale ale unui ciclu viață al economiei circulare. De exemplu, în cazul șlamului verde rezultat din procesul de fabricare a sărurilor de crom, ar fi putut fi vorba de economie circulară dacă acesta ar fi putut fi reintrodus în procesul tehnologic, prin reciclare. Închiderea societății comerciale care a generat acest deșeu, exclude din start aplicarea conceptului de economie circulară pentru acest caz. Procesarea acestui deșeu poate însă contribui la acoperirea necesarului de materiale ale unor alte circuite de materiale. De exemplu, în cazul magneziului, în urma reciclării acestui metal prin topire cu un amestec eutectic de clorură de sodiu și potasiu, există o pierdere iminentă de metal în topitura din care se separă magneziul recuperat, care trebuie completată din resurse externe unui sistem specific economiei circulare.

Deșeurile din iazurile de la Târnăveni, denumite și șlamurile verzi, se încadrează cu ușurință în economia recuperativă. Transformarea acestor deșeuri într-o resursă înseamnă un consum domestic de materii prime, minereuri concentrate, oxizi, metale brute sau prelucrate. Acest șlam devin un deșeu important pentru tratament final și apoi eliminare. Astfel, din șlamurile verzi, prin utilizarea unor procedee tehnologice diferite și consumând mai puțină energie decât producția primară, și fără emisii de carbon, se pot recupera metale precum aluminiu, fier și nichel. De exemplu, producția de aluminiu reciclat consumă cu 97% mai puțin CO<sub>2</sub> decât producția primară.

Un alt exemplu recuperativ din șlamurile verzi este recuperarea magneziului. Compoziția chimică a nămolului verde este apropiată de cea a unei dolomite semicarbonatate (arse la circa 700°C), existând însă două deosebiri principale:

- nămolul conține procente mult mai ridicate de MgO, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- MgO conținut în nămol este recristalizat în periclaz ceea ce îi conferă o activitate chimică scăzută,

Soluția tehnologică prezintă dezvoltarea unei platforme industriale integrate pentru reluarea producției de magneziu pur de 99%, oxid de corm, aluminiu și fier, prin implementarea tehnologiilor sustenabile, fără impact negativ asupra mediului, ce vor crea lanțuri valorice specifice economiei circulare pentru producerea de elemente și materii utile. Implementarea principiilor economiei circulare se concentrează în special asupra propriului proces de producție și pentru dezvoltare durabilă în armonie cu mediul înconjurător.

## **CAPITOLUL 1. Tehnologii de procesare a minereurilor de crom care generează șlamurile verzi**

Procesul tehnologic de producere a bicromatului de sodiu de la BICAPA Târnăveni, se baza pe reacția dintre minereul de crom, dolomită și sodă calcinată la 1100-1250°C în reactoare tip cuptor cu lungime de 55m și diametrul de 2,7 m protejate interior cu cărămidă refractară.

După dozarea materiilor prime și prăjirea oxidantă, avea loc faza de măcinare umedă a sinterului din cuptor, decantarea și filtrarea. [58]

De la faza de filtrare rezultau așa numitele „noroaie verzi” care se depozitau în bataluri nr. 2 și 3 și reprezintă în proporție de 80-90% conținutul de Cr hexavalent. [58] După evaporare (în vederea concentrării) soluțiile de cromat prin acidulare cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat, avea loc trecerea de la cromat la bicromat și separarea prin centrifugare a sulfatului de sodiu prelucrat în continuare ca subprodus. [19]

Instalațiile de bicromat de sodiu prin specificul lor erau generatoare de deșeuri toxice. Toxicitatea era data de prezenta Cr<sup>6+</sup>. Toate deșeurile rezultate atât de la faza de filtrare, așa zisele „noroaie verzi” cât și cele rezultate din curățenie, depunere pe utilaje (crusta, praf, suspensii decantate etc) se depuneau cu o mare strictețe doar pe batalurile 2 și 3. [58]

După concentrarea soluțiilor de bicromat în 2 trepte cu separarea în continuare a sulfatului de sodiu, avea loc cristalizarea soluțiilor de bicromat, centrifugarea, uscarea și ambalarea bicromatului de sodiu.

Compoziția chimică a noroiului verde, precum și cea a nămolului de la stațiile de epurare sunt redate în tabelele de mai jos (probele au fost prelevate aleator și amestecate în vederea obținerii unei probe medii):

*Tabelul 1.1. Compoziția chimică a noroiului verde – filtrare cromat batalurile 2 și 3 [%]*

Component	Proba I	Proba II
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solubil în apă	2,2	1,73
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solubil în HCl	2,8	3,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	9,6	11,65
SiO <sub>2</sub>	9,8	5,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	6,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,38	8,38

MgO	28,9	24,85
CaO	26,0	24,39
P.C	8,12	10,81
H2O	40,2	-

Tabelul 1.2. Compoziția chimică a șlamului – stația de epurare

Component	Valoare [%]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	7,09
Cr <sub>total</sub>	4,85
Cr <sup>3+</sup>	1,3
Cr <sup>6+</sup>	3,55
CaO	14,58
MgO	3,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,66
Insolubil în HCl	10,22
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14,35
P.C.	40,11(1000°C)

## CAPITOLUL 2. Considerații teoretice referitoare la procedeele de valorificare a șlamurilor verzi

### 2.1. Procedee de exploatare a șlamurilor verzi

O exploatare depinde, în primul rând, de configurația terenului și de poziția drumurilor de acces. În funcție de aceste elemente, se creează exploatări de vârf în cazul teraselor și exploatări de adâncime, în cazul albiilor părăsite. Se caută întotdeauna să se folosească toate avantajele pe care le oferă terenul, pentru a organiza, pe cât posibil, transporturi prin gravitație și mai ales pentru a nu face transporturi inutile, asigurându-se exploatarea o funcționare continuă și constantă, fără întreruperi. Când se exploatează o terasă, primele operații vor consta din curățirea și amenajarea coastei, în vederea creării unui front și a unei platforme de lucru. [19]

Batalurile de la Târnăveni pot fi exploatare prin tehnologii de balastieră, deoarece drumurile de acces sunt în imediata apropiere, iar platforma de preparare e elementelor exploatare este de asemenea construită alături, deci nu necesită costuri în plus de transport sau de haldare.

Capitolul analizează diverse metode teoretice de valorificare a șlamurilor verzi, incluzând atât metode fizice, cât și chimice de separare:

- Separarea prin hidrociclonație: Această metodă utilizează forța centrifugă pentru a separa particulele mai mari sau mai grele de cele mai fine sau mai ușoare, oferind o precizie mai mare a clasării comparativ cu alte metode.
- Concentrarea pe mese oscilante: Procedeele folosesc curenți de apă și oscilațiile mesei pentru a separa particulele minerale în funcție de greutatea specifică, fiind util pentru minereuri cu dimensiuni sub 2-3 mm.
- Separarea magnetică: Metoda se bazează pe diferențele în proprietățile magnetice ale mineralelor, folosind câmpuri magnetice pentru a devia particulele magnetice de pe traiectoriile lor.
- Separarea electrică și ultracentrifugarea: Aceste tehnici se bazează pe diferențele de conductivitate și forța centrifugă pentru a separa particulele din șlam.

Metodele chimice de separare sunt de asemenea discutate:

- Leșierea: Procesul implică dizolvarea și extragerea metalelor din șlam, fiind influențat de factori precum temperatura, pH-ul și concentrația substanțelor reactive.
- Precipitarea oxidului de magneziu: Sunt explorate factorii care influențează solubilitatea și formarea precipitatelor, oferind o bază teoretică pentru optimizarea proceselor de separare.

### **CAPITOLUL 3 Descrierea batalurilor de nămol verde aparținând fostei S.C. Bicapa S.A. Târnăveni**

Aspectul acestor deșeuri este cel al unui „balast” oarecare, dar în componența lui există, pe lângă alte metale grele, crom hexavalent - o substanță care este cancerigenă. Cu timpul, aceste reziduuri au tot fost depozitate, iar în prezent acestea arată ca niște dealuri de steril. S-a estimat că aici s-ar afla circa 2,5 milioane de tone de material rezidual

Batalurile conțin, în urma activității din producția compușilor cu crom (bicromat de sodiu, bicromat de potasiu, trioxid de crom), antidăunători pe bază de sulf, săruri de bariu, produse cu fluor, sulfat de aluminiu, oxid de zinc și plăci de gresie și faianță.

Batalurile de șlam verde de pe platforma BICAPA au o vechime de peste 25 de ani de la ultima utilizare a lor pentru depozitare de deșeu. La ora actuală, datorită apariției unor fenomene de cimentare a materialului depus, concomitent cu desecarea materialului, suprafața batalurilor este compactă, materialul fiind foarte dificil de exploatat chiar și cu excavatorul (în timpul săpării unor tranșee de probare, utilajul se ridică cu partea din față a șenilelor în aer). O dată efectuată săpătura, în adâncime s-a constatat că materialul este umed, plastic având un aspect argilos.

Pentru cunoașterea exactă a stării materialului depus în bataluri s-au efectuat 72 de foraje, cu probare din metru în metru. În acest fel, s-au extras 862 de probe din care, pentru 847 s-au efectuat și determinări de densitate.

Caracteristicile batalurilor sunt:

- Suprafață totală 145931 m<sup>2</sup>.
- Perimetru 1512 m
- H med 12 m
- Înclinare taluz 30°
- Proiecție taluz la sol 13,85 m
- S taluz 20941 m<sup>2</sup> (proiecție la sol)
- Debitul maxim anual de apă din precipitații de pe întregul batal este de 100400 m<sup>3</sup>.
- Debitul maxim anual de apă din precipitații de pe taluz 14408 m<sup>3</sup>

În urma determinării densității pentru probele prelevate din iazuri, s-au întâlnit următoarele situații

- Carote cu densitatea mai mică de 1kg/dm<sup>3</sup> – care se datorează existenței unor fenomene de sufoziune și de drenaj, în urma cărora au apărut goluri de aer în masa depozitului. Sufoziune reprezintă în acest caz fenomenul de antrenare a celor mai fine particule de către apele de infiltrație, de asemenea și a unor procese de dizolvare a sărurilor solubile de cromat sau a unor procese de dizolvare a carbonatului de magneziu de către dioxidul de carbon din apele de infiltrație.
- Carote cu densitatea de 1 – 1,4 kg/dm<sup>3</sup> pentru care există două situații:



- În cazul materialului de suprafață această densitate mică se datorează porozității foarte mari a materialului uscat;
  - În cazul materialului de adâncime această densitate se explică prin existența unor lentile de suspensie lichidă.
- Carote cu densitatea de 1,4 – 2,1 kg/dm<sup>3</sup> caracteristică șlamului verde cu o umiditate normală de 15 – 30%;
  - Carote cu densitatea de > 2,1 kg/dm<sup>3</sup> datorat prezenței unor roci, deșeuri de materiale de construcție, deșeuri rezultate din curățenie și resturi de minereu (cromit).

Distribuția concentrației elementelor utile în volumul batalurilor este esențială pentru stabilirea tehnologiei de exploatare. Pentru un flux tehnologic continuu este foarte important ca materialul din alimentarea procesului să se realizeze cu un material cu o compoziție cât mai constantă.

Din rezultatele analizelor chimice efectuate pe cele 862 probe se observă că, concentrația elementelor utile, Mg și Cr este relativ constantă în volumul celor două bataluri. Datorită acestui fapt, nu este necesară o exploatare selectivă în scopul asigurării unui material cu caracteristici constante în alimentarea instalației.

În concluzie, exploatarea șlamului verde din bataluri nu trebuie să fie selectivă, dar datorită prezenței unor punji de aer sau de șlam lichid ne se recomandă staționarea utilajelor grele pe suprafață acestuia și nici utilizarea unor metode de exploatare cu tranșee, în care să circule acestea. Din acest motiv, trebuie alese utilaje și metode de exploatare care să nu implice prezența nici unui fel de echipament pe suprafața batalurilor.

De asemenea, datorită levigării cu mare ușurință a ionului cromat, din rațiuni de protecția mediului, este exclusă exploatarea hidraulică a șlamului.

## **CAPITOLUL 4. Teste preliminare de valorificare a șlamurilor verzi**

Analiza granulometrică umedă scoate în evidență faptul că fracția fină se găsește în pondere mare în material cca 58 % fiind sub 0,04 mm, în această clasă găsindu-se calciu peste media celorlalte clase ponderea mai ridicată a celorlalte elemente utile este situată în clasele grosiere.

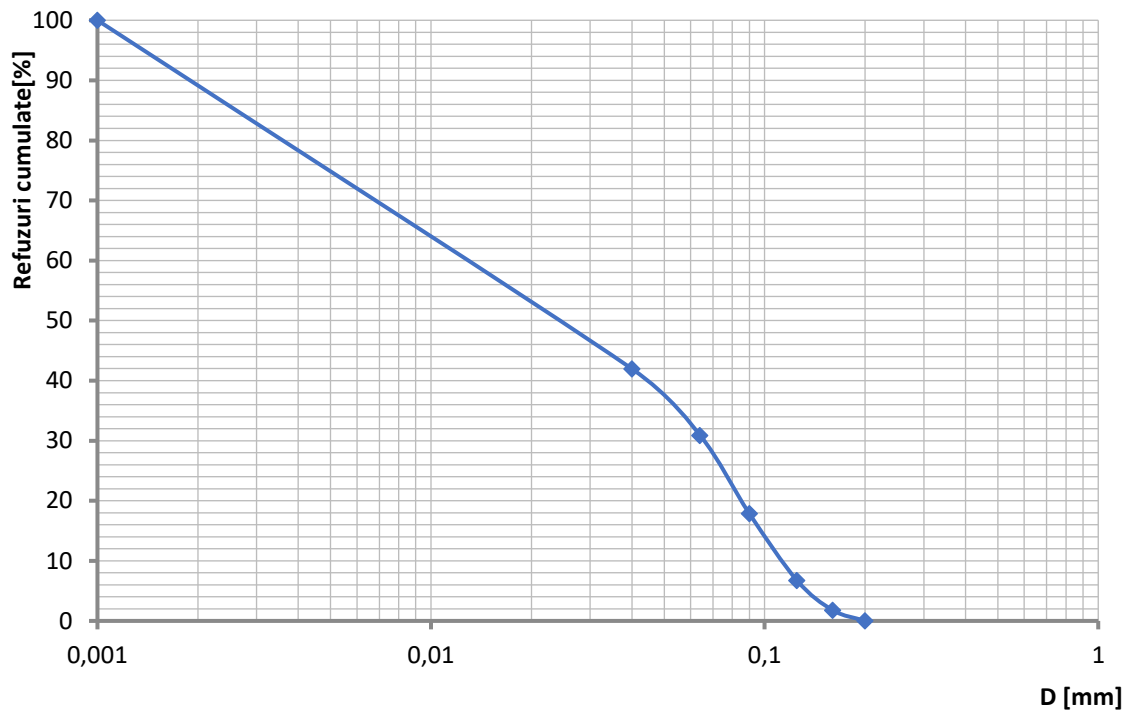


Figura 4.2. Granulometria materialelor

Sursa preluată: S.C. Wastes Ecotech S.R.L. (studiu INCDMRR)

În vederea separării elementelor utile din șlamurile verzi, inițial au fost efectuate teste de separare prin metode fizice, mai avantajoase din punct de vedere economic: separare granulometrică, separare magnetică, separare în câmp electric, separare prin hidrociclonaie, separare prin ultracentrifugare, separare pe mese vibratoare și flotație.

Procedeele fizico-mecanice verificate nu au permis separarea elementelor constitutive, nici măcar preconcentrarea satisfăcătoare a acestora fie ca ele s-au chemat procedee gravitațională ce permitea separarea pe baza diferenței de densitate între componente, fie ca este vorba de flotație ce are în vedere separarea pe baza proprietăților superficiale ale particulelor, fie că este vorba de separarea electrică.

Chiar și la o granulație fină nu se pot identifica minerale specifice ale elementelor componente, care să poată fi separate.

O măcinare mai avansată pe lângă un consum ridicat de energie, determină micronizarea particulelor, separarea lor nefiind posibilă prin procedeele amintite.

Singurul procedeu care a permis obținerea unor rezultate favorabile a fost separarea magnetică în câmp slab care permite obținerea unui concentrat de fier vandabil însă extracția sa în greutate se situează undeva sub 5%. Acest procedeu în această etapă nu permite eliminarea integrală a fierului din probă

Din cercetările efectuate ulterior aplicarea procedurii după un tratament termic al materialului din probă, într-o etapă a tratării chimice, ar îmbunătăți recuperarea fierului.

Din cele analizate se constată că elementele componente sunt intim legate între ele fără a constitui structuri specifice mineralelor. Din acest motiv separarea prin procedee mecanice nu sunt eficiente și nici avantajoase pentru extragerea mineralelor utile din șlamurile de la Târnăveni.

## CAPITOLUL 5. Exploatarea șlamului verde din bataluri

Pentru exploatarea materialului din iazuri s-a propus metoda de exploatare cu graifer.

Graiferul este o variantă a draglinei, la care se folosește o cupă de alt tip, brațul și celelalte dispozitive ale excavatorului rămân aceleași. Cupa graifărului poate fi de diferite feluri, după capacitatea și după numărul și forma fălcilor.

Cupa este susținută cu un cablu de susținere, cu ajutorul căruia este ridicată și coborâtă. Închiderea și deschiderea cupei se fac cu un al doilea cablu, numit de manevră. [19]

Pentru exploatarea materialului din iaz, a fost propus fluxul tehnologic din modulul 1.

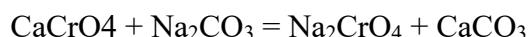
**Modulul 1.** Se realizează prin extracție și transport hidraulic al materialului. Acest modul se poate amplasa în imediata vecinătate a batalului de șlam verde și are rolul de a forma un amestec hidraulic de șlam cu apă, care să asigure o alimentare constantă și cu debit controlat a instalației. Debitul de alimentare propus pentru o durată de exploatare de 8 ani este de 30 t/h material uscat, ceea ce înseamnă 39 t/h material exploatat din batal.

## CAPITOLUL 6. Treapta I de valorificare – recuperarea cromului, magneziului și a calciului

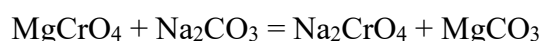
**Modulul 2.** Condiționare material. Această operațiune este esențială pentru buna desfășurare a proceselor tehnologice ulterioare deoarece se mărește suprafața de reacție a particulelor materialului. În acest modul are loc atriționarea particulelor de material urmată de o clasare de control, cu mărunțirea supragranulației.

**Modulul 3.** Spălare material. În acest modul are loc o eliminare parțială a cromului hexavalent. La acest modul se poate renunța în cazul în care se optează pentru extragerea magneziului în două trepte.

Reacțiile chimice care au loc în acest modul sunt:



Rolul acestei reacții este de a mări solubilitatea ionului cromat și de a insolubiliza ionul de calciu.



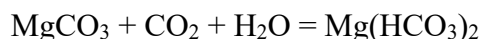
Rolul acestei reacții este acela de a insolubiliza ionul magneziu.

**Modulul 4. Extragere magneziu.** În acest modul are loc extracția magneziului prin leșiere cu dioxid de carbon.

Etapa de leșiere a materialului ce provine de la etapa premergătoare, modulul 3, se face cu CO<sub>2</sub>

Reacțiile chimice care au loc sunt:

- în mașina de flotație:



- în fierbător:



Menționăm că, chimismul acestor procese este cu mult mai complex, cele două reacții fiind redată într-un mod simplificat.

Se recomandă, pentru leșierea magneziului, utilizarea unor mașini de flotație deoarece acestea, prin sistemul lor de agitare aerare asigură un contact intim între particulele solide și soluția de leșiere.

Soluția rezultată conține dicarbonat de magneziu și ion cromat. Separarea ionului cromat se poate realiza prin schimb ionic. Ca și masă schimbătoare de ioni se recomandă anioniți de tipul AMBERLITE PWA7 sau AMBERLYST A21 utilizabili în domeniu de pH neutru. Ar prezenta interes și testarea în acest scop, a anionitului AMBER SEP 4400 HCO<sub>3</sub> utilizat în mediu de carbonat de sodiu pentru extragerea uraniului.

**Modulul 5.** Purificarea carbonatului de magneziu. Realizarea acestui modul este opțională, ea urmând să fie introdusă în fluxul tehnologic final dar dacă se optează pentru obținerea unui oxid de magneziu de înaltă puritate.

Atât din punct de vedere constructiv, cât și principial, acest modul este identic cu modulul 4. Din această cauză, se poate opta pentru producerea carbonatului de magneziu în modulul 4 pe stoc, și oprirea periodică a instalației, pentru trecerea modulului 4 în regim de funcționare pentru purificarea carbonatului de magneziu produs pe stoc.

**Modulul 6.** Extragere calciu. Rolul acestui modul este acela de a elimina compuşii de calciu din şlamul rezidual rezultat în modulele 4 și 5. Eliminarea calciului este foarte importantă deoarece acesta reține cromul hexavalent și menține deșeurile în categoria deșeurilor periculoase. Testele efectuate pe material original au indicat faptul că extracția calciului prin acest procedeu, fără activare prin calcinare, este foarte redusă (3,3%). De aceea se impune activarea calciului prin calcinare la 850°C. Reacțiile chimice care au loc sunt:

- activare calciu:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
- extragere calciu:  $\text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- recuperare NH<sub>4</sub>Cl:  $\text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$
- producere carbonat de sodiu:  $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$

**Modulul 7.** Purificarea soluției de clorură de calciu. În acest modul are loc eliminarea cromului hexavalent și recuperarea magneziului care nu a fost extras în modulul 4.

Reacțiile chimice care au loc sunt:

- eliminare ion cromat schimb ionic
- eliminare magneziu:  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = \text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 2\text{HCl}$
- neutralizare soluție CaCl<sub>2</sub>:  $2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

## **Treapta II de valorificare , eliminarea rezidului final din treapta I de valorificare**

Etapă procesului tehnologic, **Modulul 8**, reprezintă recuperarea fierului. Rolul acestui modul este acela de a extrage fierul solubil în acid sulfuric din şlamul feros. Menționăm că acest fier, care se găsește sub formă de pulbere foarte fină, menține încă caracterul coeziv al şlamului. De abia după eliminarea acestuia, particulele minerale din şlam se eliberează în totalitate, putând fi separate prin procedee fizice, gravitaționale. Reacțiile chimice care au loc sunt:

- leșiere fier:  $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$
- recuperare acid sulfuric:  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

**Modulul 9.** Separarea rezidului final. Rolul modulului 9 este acela de a separa diferitele tipuri de minerale existente în rezidul rămas după extragerea fierului în modulul 8. Separarea acestora se realizează doar prin metode fizice. În acest modul nu au loc reacții chimice. În principal, în acest modul are loc separarea minereului de crom nereacționat.

Recuperarea metalelor rare se realizează în **Modulul 10**. În această etapă are loc recuperarea metalelor rare. Recuperarea acestora se poate realiza prin leșiere cu hipoclorit de

sodiu sau mai eficient cu un amestec de acid clorhidric și acid azotic. În cele ce urmează sunt prezentate reacțiile care au loc în cazul utilizării amestecului de acid clorhidric și acid azotic. Menționăm faptul că experimental s-au obținut rezultate bune și prin utilizarea hipocloritului de sodiu. Tehnologia finală va fi selectată în timpul efectuării testelor pilot, când se va avea la dispoziție o cantitate mai mare de reziduu. Reacțiile chimice care au loc în acest modul sunt:

- oxidare metale rare:  $3\text{Ir} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{IrCl}_6 + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$
- cementare iridiu:  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 + 2\text{Zn} = \text{Ir} + 2\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaCl}$
- precipitare reniu:  $2\text{NaReO}_4 + \text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ReO}_4)_2 + 2\text{NaCl}$

**Modulul 11.** Cristalizarea cromatului de sodiu. Acest modul are rolul de a extrage cromatul de sodiu din apele de spălare. În acest modul nu au loc reacții chimice, ci doar procese de evaporare-cristalizare.

Epurarea apelor reziduale, se realizează în etapa **Modulului 12.** Rolul acestui modul este acela de a epura apele reziduale rezultate în procesul de neutralizare a șlamului verde și da a extrage elementele utile rămase în acestea.

#### **Tehnologii suplimentare sau alternative de valorificare a șlamurilor verzi**

Din punct de vedere tehnologic, purificarea soluțiilor de la carbonatare prin schimb ionic, s-a dovedit a fi greoaie din cauza pericolului precipitării  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  în masa schimbătoare de ioni, colmatând-o. Din acest motiv, a fost necesară luare în considerație și a altor metode de separare a cromului hexavalent, cum ar fi electrodializa, care să producă migrarea ionilor cromat în afara soluției de carbonatare.

Pentru a testa procedeul de extragere a ionului cromat din soluțiile de carbonatare, am utilizat o celulă de electrodializă cu trei compartimente de construcție proprie. În cadrul celulei de electrodializă membranele au fost amplasate între cele trei camere, o cameră centrală în care se introduce soluția de carbonatare brută, flancată lateral de o cameră anionică în care se concentrează cromul hexavalent sub formă de acid cromic și o cameră cationică în care se concentrează ionul magneziu asociat ionului cromat, sub formă de hidroxid de magneziu (Figura. 6.9). Ca și membrană separatoare s-a utilizat hârtia de filtru.

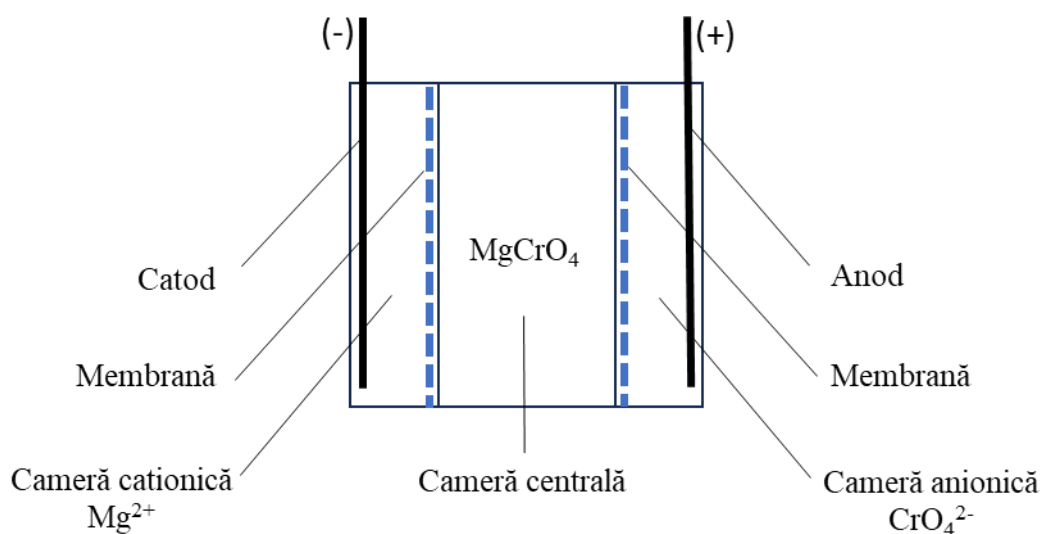


Figura 6.9. Schema celulei de electrodializă

Ionul cromat din soluția de carbonatare se găsește sub formă de cromat de magneziu, ușor solubil. În câmpul electric din celula de electrodiализă are loc disocierea ionilor cromat de ionii de magneziu, transportul acestora către compartimentele laterale: ionul cromat în compartimentul anionic, unde se acumulează sub formă de acid cromic ( $H_2CrO_4$ ) și ionul magneziu în compartimentul cationic, unde se acumulează sub formă de hidroxid de magneziu ( $Mg(OH)_2$ ).

## CAPITOLUL 7. Eficiența tehnico-economică a procedurii propus pentru exploatarea șlamului verde

Pentru a se analiza eficiența tehnico-economică a procedurii propus a fost necesară realizarea bilanțurilor de masă și de energie.

În teza de doctorat se prezintă pe larg bilanțul de masă realizat în urma testelor efectuate în stația pilot de la Târnăveni în treapta I de procesare și în laboratorul Universității de la Petroșani pentru treapta a doua de procesare.

În figurile și tabelul de mai jos se prezintă succint concluziile bilanțului de masă:

În figura 7.6. se prezintă evoluția masei șlamului verde pe durata parcurgerii tuturor testelor tehnologice pentru o cantitate de 10 kg:

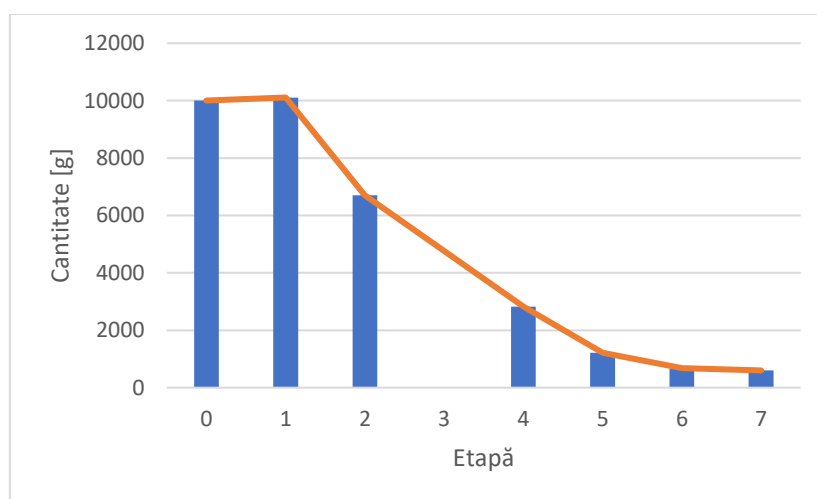


Figura 7.6. Evoluția masei șlamului verde pe durata parcurgerii testelor tehnologice

Din figura de mai sus se concluzionează că prin aplicarea tehnologie de valorificare a șlamului verde, 94% din masa inițială este eliminată din deșeu

În figurile 7.7. – 7.11. se prezintă recuperarea elementelor utile pe durata parcurgerii tuturor testelor tehnologice pentru o cantitate de 10 kg.

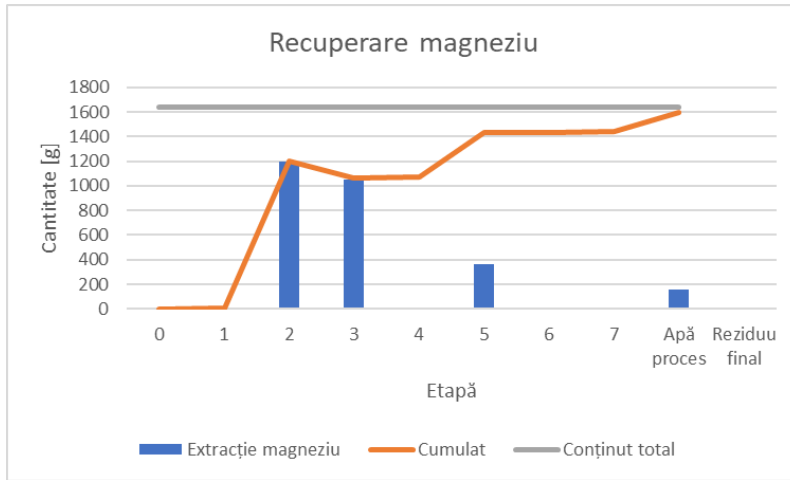


Figura 7.7. Recuperarea magneziului pentru etapele procesului tehnologic

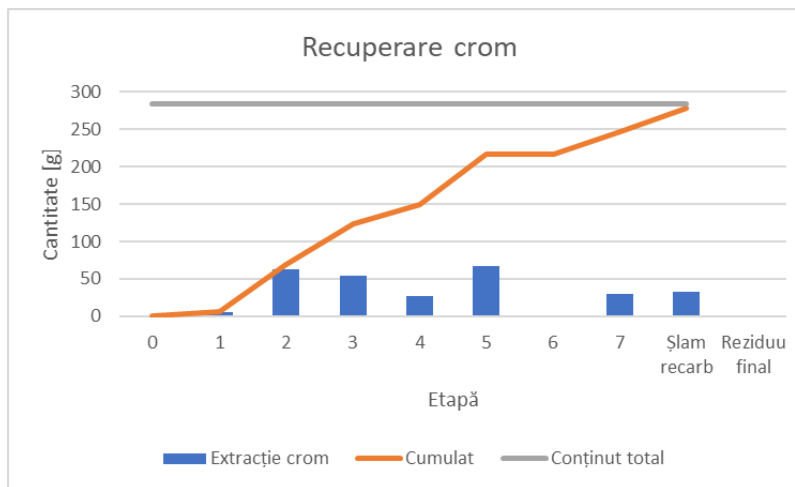


Figura 7.8. Recuperarea cromului pentru etapele procesului tehnologic

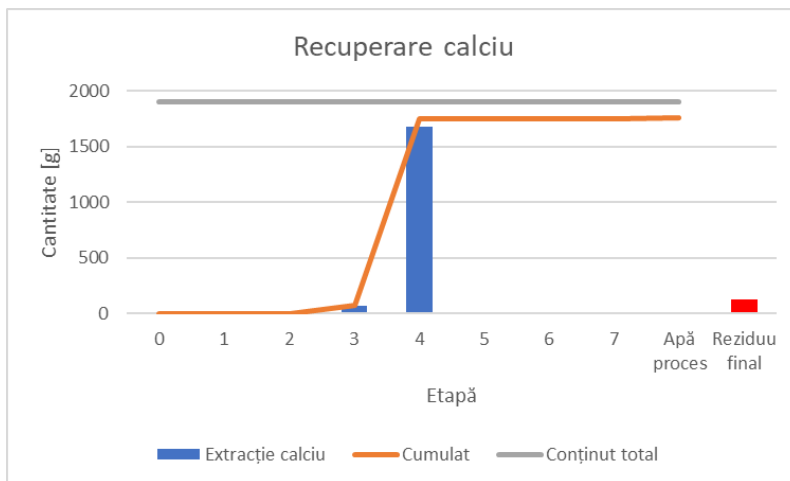


Figura 7.9. Recuperarea calciului pentru etapele procesului tehnologic

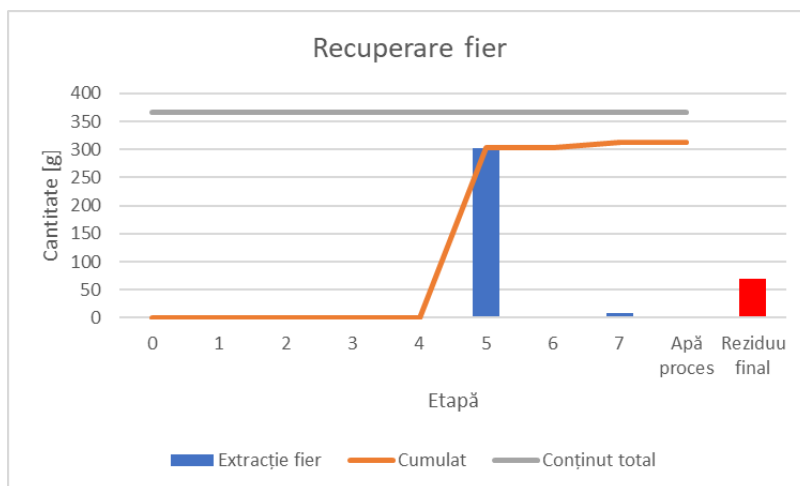


Figura 7.10. Recuperarea fierului pentru etapele procesului tehnologic

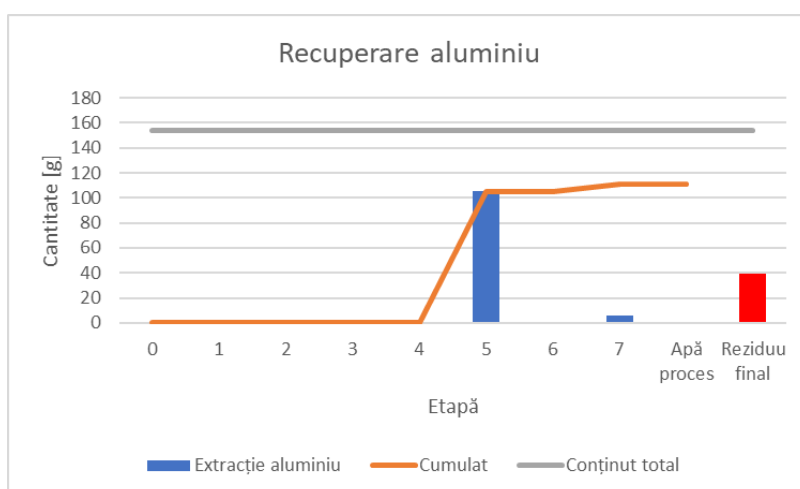


Figura 7.11. Recuperarea aluminiului pentru etapele procesului tehnologic

Ca și o concluzie finală, în tabelul 7.3. se prezintă recuperarea principalelor elemente utile conținute în șlamul verde:

Tabelul 7.3. Recuperarea principalelor elemente utile conținute în șlamul verde

Element	UM	Recuperare
Mg	%	97,23
Cr	%	98,20
Ca	%	92,71
Fe	%	85,08
Al	%	72,26

Pe parcursul efectuării testelor au mai fost făcute următoarele observații:

1) La leșierea cu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  s-a observat că se extrage nichelul din material. S-a efectuat un test suplimentar de recuperare a acestui element prin precipitare cu dimetilgloximă. Recuperarea a fost totală datorită insolubilității dimetilgloximatului de nichel, dar această separare nu a fost inclusă în bilanț;

2) La sulfatare, după separarea fierului, aluminiului și cristalizarea sulfatului de aluminiu, s-a constatat existența reniului în soluția mamă. Reniul a fost extras prin precipitare



sub formă de perreniat diamin zincic cu clorură de diamin zinc, dar, de asemenea, această separare nu a fost inclusă în bilanț

3) În analizele chimice efectuate pe probele tehnologice s-a observat prezența vanadiului și a stronțului, dar aceste elemente nu au fost extrase.

În cazul bilanțului de energie pentru procesul tehnologic propus pentru instalația industrială, luându-se în considerare toate utilajele și operațiunile, pentru o capacitate de procesare de 30 t/h șlam verde (uscat), rezultă următoarele consumuri de energie:

Tabelul 7.4. Bilanț de energie.

Modul	gaz	electricitate	Motorină
	MWh	kWh	l
Modulul 1. Extracție și transport hidraulic material		69,0	87,2
Modulul 2. Condiționare material		93,8	
Modulul 3. Spălare material		598,6	
Modulul 4. Extragere magneziu	2,5	595,4	
Modulul 5. Purificarea carbonatului de magneziu	2,5	388,2	
Modulul 6. Extragere calciu	20,1	919,9	
Modulul 7. Purificarea soluției de clorură de calciu		141,8	
Modulul 8. Recuperare fier	1,6	150,5	
Modulul 9. Separarea rezidului final		80,9	
Modulul 11. Cristalizarea cromatului de sodiu.	7,2	46,9	
Modulul 12. Epurare ape reziduale	1,4	106,8	
Total	35,4	3191,6	87,2

Notă: din acest bilanț a fost exclus Modulul 10 – Separare matale nobile.

Ponderea consumului de energie pe module din consumul total de energie este reprezentat în figura 7.12.

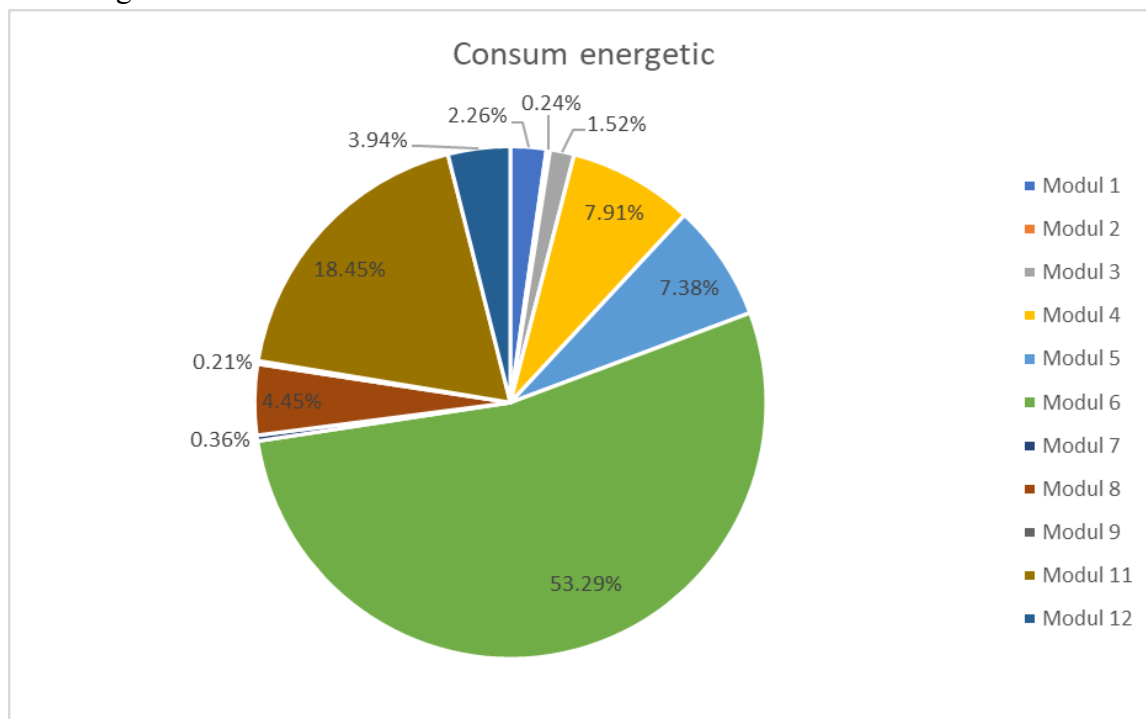


Figura 7.12. Ponderea consumului de energie pe module din consumul total de energie.

Din diagramă se observă că Modulul 6 – Extragere calciu reprezintă 53,29% din consumul total de energie. Acest modul nu este important pentru extragerea calciului ci pentru faptul că eliberează ionul cromat legat de calciu sub formă de  $\text{CaCrO}_4$ , greu solubil.

În tabelul 7.7. se prezintă o estimare a profitului care rezultă în urma exploataării instalației.

Tabelul 7.7. Estimarea profitului instalației de valorificare a șlamului verde

Specificație	RON	EUR
Total investitie	103.122.310	22.773.859
Total constructii	12.538.531	2.769.049
Costuri operationale orare	20.110	4.441
Cheltuieli salariale lunar	178.909	39.511
Productie marfa orar	175.704	38.803
Amortisment investitie annual	14.457.605	3.192.863
Costuri operationale annual	178.313.414	39.379.301
Costuri operationale specific (per tonă)	468	103
Productie marfa anual	1.539.164.570	339.913.997
Profit	1.346.393.551	297.341.832

Din tabelul 7.7. se observă că marja de profit a investiției propuse este foarte mare, în primul rând datorită producerii unor produse cu un grad ridicat de puritate și cu o valoare foarte mare.

## CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

### CONCLUZII

În România, cromul hexavalent s-a fabricat la Combinatul Chimic Târnăveni, printr-un procedeu care ducea la producerea unui deșeu periculos, denumit nămol verde, care era depozitat în două bataluri, în cantitate de aproximativ 1 milion de tone. Din fericire, batalurile au fost construite respectând niște norme care au condus la evitarea contaminării apelor de suprafață și a celor freatice.

Cromatul de sodiu se fabrica prin prăjirea oxidativă a minereului de crom cu carbonat de sodiu în prezență de dolomită ca și mordant. Utilizarea dolomitei a dus la formarea nămolului verde, constituit din resturi de minereu, steril din minereu precum și din cromați de calciu și de magneziu.

În România au existat încercări de valorificare a acestui deșeu, atât la Combinatul Chimic Târnăveni, cât și la Institutul Politehnic Traian Vuia din Timișoara. O mare parte dintre aceste încercări au vizat doar recuperarea unor elemente utile fără a se lua în considerare eliminarea acestui deșeu. În acest ultim deziderat au existat doar încercări de utilizare în fabricarea sticlei Marbel, și a unor sorturi de ciment, dar fără rezultate notabile în acest caz.

S-au efectuat teste de recuperare a cromului hexavalent prin spălare cu apă, în diferite condiții, obținându-se rezultate considerate mulțumitoare la acea vreme, dat total inacceptabile în ziua de azi.

De asemenea, s-au efectuat teste de extragere a magneziului din deșeu, dar acesta conținea oxid de calciu în proporție de peste 1%, fapt ce limitează considerabil prețul acestuia pe piața de profil.

Testele de utilizare a nămolului verde la fabricarea sticlei au avut rezultate mulțumitoare, doar calitativ, deoarece toate caracteristicile produsului finit au fost doar calculate, nici unul nefiind determinat prin măsurători.

Testele de carbonatare în fază pilor au fost efectuate în sistemul  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ , pe care îl consider nerelevant pentru șlamul verde, unde este vorba de un sistem trifazic.

De asemenea, s-au efectuat pe model, teste pentru proiectarea unui vas de reacție, sub presiune, dar acestea nu au luat în considerare decât proiectarea agitării și nicidecum a altor parametri esențiali cum ar fi dispersia dioxidului de carbon în mediul de reacție.

Nu au fost identificate preocupări similare pe plan mondial, majoritatea referințelor adresându-se unui procedee similar de extragere a magneziului din dolomită, bineînțeles în absența cromului hexavalent.

Leșierea cu dioxid de carbon s-a dovedit foarte eficientă și selectivă, atunci când se aplică în două sau trepte de leșiere.

Separarea cromului hexavalent cu carbonat de sodiu din șlamul verde este eficientă dar rezultă o soluție impurificată puternic cu ioni de calciu și magneziu.

Prelucrarea șlamului rezidual este necesară în continuarea procesului de eliminare a deșeurilor deoarece prezintă în continuare caracteristici de deșeu periculos.

Șlamul verde depus în baturile fostului combinat chimic BICAPA S.A. Târnăveni constituie un pericol permanent pentru mediul înconjurător datorită toxicității și mobilității ridicate a ionului cromat. Cromul hexavalent este unul dintre cele mai restricționate metale grele din apă și sol după mercur, taliu, cadmiu, beriliu și seleniu;

Șlamul depus în iaz constituie o resursă importantă de magneziu și crom, pentru a căror valorificare au debutat cercetări încă din anul 1978. Materialul depus în iazuri prezintă variații mari de densitate, goluri de aer și pungi de șlam lichid, care îl fac impropriu exploatării cu utilaje grele consacrate acestui tip de activități;

Datorită mobilității ridicate a ionului cromat, este exclusă extragerea hidraulică a șlamului verde din iaz, chiar dacă inițial acest procedeu era considerat ca fiind favorit;

Cea mai bună soluție de extragere a șlamului verde din iazuri o constituie exploatarea cu graifere cu braț lung, de pe digurile iazului;

Pentru valorificarea șlamului verde a fost elaborată o tehnologie nouă, neidentificată pentru alte resurse similare din lume, care este constituită dintr-un cumul de tehnologii existente.

După extragerea din iazuri materialul trebuie activat prin umezire și atriționare, astfel încât să se obțină o dispersie cât mai bună în apă;

Extragerea magneziului se realizează prin carbonatare, după procedeul Pattinson. Industrial sunt necesare două trepte de carbonatare, în contracurent, pentru a se obține un randament de extracție cât mai ridicat. Carbonatarea s-a propus a fi realizată în mașini de flotație, la o turație și un reglaj al distanței stator – rotor astfel alese încât să se producă colapsul bulelor de gaz. Carbonatul de magneziu a fost purificat prin recarbonatare, pentru a obține un produs de calitate cât mai bună.

Extragerea calciului se realizează prin adaptarea procedurii Solvay de fabricare a carbonatului de sodiu în sensul obținerii de clorură de calciu (care la fabricarea sodei constituie un deșeu). Fără această etapă eliminarea cromului hexavalent este imposibilă datorită solubilității reduse a cromatului de calciu. S-a ales varianta de eliminare sub formă de clorură de calciu deoarece acest produs este utilizat pe scară largă ca și degivrant pentru drumuri în locul clorurii de sodiu.

Ionul cromat se extrage și apele de proces prin schimb ionic, folosind rășini specifice extracției ionului uranil, asemănător din punct de vedere chimic;

Șlamul rămas după extragerea calciului este în continuare deșeu periculos, care nu întrunește condițiile legale pentru depozitarea în depozite de deșeuri periculoase, fapt ce obligă titularul proiectului să-l proceseze în continuare;

Cromul hexavalent rămas în șlamul rezultat la extragerea calciului este legat prin absorbție în oxizii hidratați de fier și aluminiu, precum și în gelurile de silicat. Pentru mobilizarea ionului cromat fierul și aluminiul alături de magneziul refractar la extragerea cu dioxid de carbon sunt solubilizate cu acid sulfuric, iar siliciul prin leșiere cu hidroxid de sodiu.

Cromul rezidual din deșeu final se poate extrage foarte ușor prin separare pe mese vibratoare.

Pentru fază pilot, fluxul tehnologic a fost divizat în două etape. Prima etapă constă în extragerea magneziului, cromului și a calciului și a fost realizată în instalația pilot de pe platforma industrială a fostei BICAPA S.A. Târnăveni. A doua etapă, de procesare a deșeuului final, a fost realizată în laboratorul de chimie al Universității din Petroșani.

Bilanțul de masă a fost întocmit, de asemenea, separat pentru cele două etape;

1. Pentru realizarea bilanțului de masă au fost măsurate toate volumele de efluenți lichizi, a fost determinată densitatea acestora și au fost cântăriți toți efluenții solizi și influenții gazoși (CO<sub>2</sub>);
2. Spre deosebire de procesul industrial propus, în stația pilot nu s-au realizat recircuitările de efluenți lichizi și gazoși; de asemenea au fost prelevate 64 probe solide și lichide care au fost analizate în laboratoarele Universității din Petroșani.
3. Testele pilot și bilanțul de masă au permis calcularea randamentelor de extracție ale principalelor elemente utile:

Element	UM	Recuperare [%]
Mg	%	97,23
Cr	%	98,20
Ca	%	92,71
Fe	%	85,08
Al	%	72,26

Reziduu final rezultat în urma extragerii elementelor utile se dovedește a fi un deșeu nepericulos, în proporție de 10%.

## CONTRIBUȚII PERSONALE

- Am propus și implementat procedeul de extragere a magneziului prin leșiere cu dioxid de carbon pentru procesarea șlamurilor verzi, în contradictoriu cu consultanții străini care recomandau leșierea cu acid clorhidric, de asemenea folosită pe scară largă pentru extragerea oxidului de magneziu din dolomită.
- Am adaptat procedeul de extragere a magneziului prin leșiere cu CO<sub>2</sub> în autoclave sub presiune prin utilizarea mașinilor de flotație, la o turație și un reglaj al distanței stator – rotor astfel alese încât să se producă colapsul bulelor de gaz;
- Am propus și implementat leșierea carbonatului de magneziu în două sau trei trepte, în vederea eliminării calciului din produs și implicit purificării produsului final.
- Am adaptat procedeul Solvay de obținere a carbonatului de sodiu pentru extragerea calciului sub formă de clorură de calciu;

- Am propus separarea cromului hexavalent cu carbonat de sodiu, ca și cromat de sodiu, formă în care este foarte solubil. Am efectuat teste pentru separarea cromului din soluțiile de la carbonatare prin electrodiализă
- Am identificat schimbătorii de ioni anionici optimi pentru extragerea ionului cromat din soluții alcaline;
- Am propus utilizarea unui procedeu de leșiere a reziduului final cu acid sulfuric, folosit în metalurgia titanului și care este prevăzut în BREF fiind considerat ca fiind procedeu BAT, pentru extragerea fierului și a aluminiului.
- Am propus un procedeu de recuperare a metalelor nobile din reziduul final, prin leșiere cu hipoclorit de sodiu.
- Am identificat prezența în material a nichelului, vanadiului și a reniului și am realizat și experimentat tehnologii de recuperare a nichelului și a reniului, și am identificat o tehnologie potrivită pentru recuperarea vanadiului.

## **DIRECȚII VIITOARE**

- Identificarea unui procedeu eficient de eliminare a calciului înainte de tratarea reziduului final de la leșierea cu dioxid de carbon, astfel încât acest element să nu mai deranjeze procesul de leșiere cu acid sulfuric, în contact cu care produce sulfatul de calciu, greu solubil și cu o pronunțată tendință de cementare.
- Identificarea unei tehnologii de recuperare a cromului hexavalent din soluțiile rezultate la carbonatarea șlamului verde, deoarece extragerea cu carbonat de sodiu s-a dovedit a fi prea dificilă și totodată ineficientă, din cauza existenței calciului solubil în sistem, cu care ionul cromat formează un compus greu solubil. În acest sens, am început cercetările privind extragerea cromului prin electrodiализă.
- Identificarea unor soluții tehnologice pentru recuperarea cât mai avansată și a altor componente ale șlamului verde, astfel încât să se reducă în cât mai mare măsură volumul reziduului final.
- Punerea la punct a unor procedee de recuperare a unor metale rare extrase prin leșiere ca și impurități.
- Aprofundarea tehnologiilor de recuperare a nichelului și reniului și identificarea unor modalități de extragere a vanadiului și stronțului.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. \*\*\*NORME METODOLOGICE privind, verificarea, evaluarea, clasificarea și luarea în evidență a resurselor/rezervelor geologice de substanțe minerale utile solide;
2. \*\*\*S.C. Wastes Ecotech S.R.L., Referat calitatea terenurilor din limita de proprietate a S.C. Wastes Ecotech S.R.L, 2017;
3. Bardell PS. Originile oțelurilor aliate. În: Smith By N, editor. History of technology, vol. 9. Bloomsbury Publishing; 1984. p. 1-29;
4. Bayer AM, Becherer B, Vasco T. High-speed tool steels. În: ASM handbook, vol. 16; 1989. p. 51-9;
5. Bădulescu Camelia, Prepararea substanțelor minerale utile, note de curs, ISBN: 973-99074-9-0;
6. BGS, 2015. Risk List 2015. Keyworth, UK: British Geological Survey;
7. Blowes David (2002). "Tracking Hexavalent Cr in Groundwater". Science. 295 (5562): 2024–2025. doi:10.1126/science.1070031. PMID 11896259. S2CID 94027070;
8. Constantin Dumitru, Prepararea termică, Litografia Institutului de Mine, Petroșani, 1978;
9. Crăescu Ionel, Cristea Nicolae, Prepararea substanțelor minerale utile, îndrumător de lucrări practice, Institutul de Mine, Petroșani, 1986;
10. Crăescu Ionel, Guran Mircea, Golcea N., Mineralurgie. Vol. III, Practica concentrării substanțelor
11. Deng R, Xie Z, Liu Z, Deng L, Tao C. Îmbunătățirea extracției vanadiului la prăjirea sodiului la temperatură scăzută prin câmp electric și persulfat de sodiu. Hydrometallurgy 2019 Nov 1;189:105110. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105110>;
12. Facts About Chromium (PDF). United States Environmental Protection Agency. April 13, 2013. Archived from the original (PDF) on April 13, 2013. Retrieved July 13, 2016;
13. Florea, Mircea N. Stabilitatea iazurilor de decantare, Editura Tehnică, București, 1996;
14. Florean Rus, Bilanț de materiale și energie, Editura Academică, București, 2001;
15. Fodor Dumitru, Balastiere si cariere, Editura AGIR, Bucuresti 2011, ISBN: 978-973-622-700-4;
16. Guran Mircea, Mineralurgie, Vol. 1: Pregătirea pentru concentrare, metode gravitaționale si flotație, Editura Tehnica, București, 1985;
17. Henckens M.L.C.M., Driessen P.P.J., Worrell E., 2014. Metal scarcity and sustainability, analyzing the necessity to reduce the extraction of scarce metals. Resour., Conserv. Recycl. 93, 1-8;
18. <https://echa.europa.eu/documents/10162/c5097e85-dd81-4a51-90be-daa60b65da71>;
19. <https://www.europarl.europa.eu/news/ro/headlines/economy/economia-circulara-definitie-importanta-si-beneficii>;
20. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01496395.2017.1391289>;
21. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/chromium-statistics-and-information>;
22. Jae-Chun Lee, Kurniawan, Eun-young Kim, Kyeong Woo Chung, Rina Kim, Ho-Seok Jeon, A review on the metallurgical recycling of vanadium from slags: towards a sustainable vanadium production - Journal of Materials Research and Technology, Volume 12, , May–June 2021, Pages 343-364 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.065>;
23. John D., 2015. Rhenium-A rare metal critical to modern transportation, USGS Mineral Resources Program. U.S. Department of the Interior, and U.S. Geological Survey. <http://dx.doi.org/10.3133/fs20143101>;
24. Keeping consumers safe: nearly 2500 dangerous products withdrawn from the EU market in 2014". European American Chamber of Commerce New York [EACCNY]. Archived from the original on 2016-10-27. Retrieved 2016-10-27;
25. Krzysztof Mitko, Aleksandra Noszczyk, Piotr Dydo, Marian Turek, Electrodialysis of coal mine water - ScienceDirect, Water Resources and Industry, Volume 25, , June 2021, 100143, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2021.100143>;
26. Sârbu Romulus Iosif, Prepararea gravitațională, vol.1:clasarea simpotică, Universitatea Tehnica Petroșani, 1993;

27. Seda Çetintaş, Deniz Bingöl, Selective nickel recovery from iron-rich solutions, Separation Science and Technology, Volume 53, 2018 - Issue 3, <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1391289>
28. Selective nickel recovery from iron-rich solutions: Separation Science and Technology: Vol 53 , No 3 - Get Access (tandfonline.com);
29. Sousa, C.S.; Korn, M. (2001) Effects of ultrasonic irradiation on the spectrophotometric determination of nickel with dimethylglyoxime. Analytica Chimica Acta, 444: 309-315;
30. Tomus Nicolae, Krausz Sanda, Zlagnean Marius, Separarea mineralelor în câmp electric, ISBN: 978-973-677-370-2, Editura Focus, Petrosani, 2012;
31. Traista Eugen, Traistă Camelia, Research on the Valorization of Green Sludge Resulting from the Manufacture of Sodium Dichromate in Romania, The Second EURECA-PRO Conference on Responsible Consumption And Production 2022, University of León, 19 – 21. 10. 2022, Leon, Spania, publicat în Benítez-Andrades, J.A., García-Llamas, P., Taboada, Á., Estévez-Mauriz, L., Baelo, R. (eds) Global Challenges for a Sustainable Society. EURECA-PRO 2022. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-25840-4\\_57](https://doi.org/10.1007/978-3-031-25840-4_57);
32. Traistă Camelia, Raport 2 de doctorat, Principii teoretice și experimentale în vederea conceperii tehnologiilor de recuperare și valorificare a elementelor utile, Petroșani, 2023;
33. Traistă Camelia, Studii privind procesele chimice din care provin șlamurile verzi – Nivel internațional (Europa de Est), România, Raport de doctorat 1, Universitatea din Petroșani, 2023;
34. Traistă Eugen, Studiu de fezabilitate pentru realizarea fluxului tehnologic de îmbogățire în MgO a calcarelor dolomitice cu brucit din zona Budureasa, jud. Bihor, de către S.C. GEOASSET S.R.L. București, Petroșani, 2008;