



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI

B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro

Telefon +40 244 573 171

Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE
DOCTORAT UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

REZUMAT LA
TEZĂ DE DOCTORAT

***CERCETĂRI PRIVIND IDENTIFICAREA,
CARACTERIZAREA, TRATAREA DEȘEURILOR ȘI
REZIDUURILOR
DIN INDUSTRIA DE PETROL***

***RESEARCH ON THE IDENTIFICATION,
CHARACTERIZATION, TREATMENT OF WASTE AND
RESIDUES IN THE PETROLEUM INDUSTRY***

Autor: Ing. Mihaela NICULAE (TITA)

Conducător științific: Prof. dr. ing. Ion ONUȚU

Ploiești 2024

Cuprins

Capitolul 1. Introducere	17
1.1 Scopul și Oportunitatea Temei	18
1.2 Ipotezele și Obiectivele Tezei de Doctorat.....	22
1.3 Structura și Volumul Tezei de Doctorat	25
Partea I – Cercetarea Documentară	31
Capitolul 2. Stadiul Cunoașterii Privind Identificarea, Caracterizarea și Tratarea Deșeurilor și Reziduurilor din Industria de Prelucrare a Petrolului	31
2.1 Stadiul Cunoașterii Privind Rezidiile / Deșeurile Petroliere	31
2.1.1 Compoziția Chimică a Țițeiului.....	31
2.1.2 Caracterizarea Chimică a Reziduurilor/ Deșeurilor Petroliere	35
2.1.3 Categoriile de Deșeuri Petroliere.....	34
2.2 Identificarea și Selectarea Deșeurilor/ Reziduurilor Petroliere cu un Conținut Ridicat de TPH-uri și Metale Grele.....	41
2.2.1 Nămolul/ Sludge-ul Petrolier.....	43
2.2.2 Tratarea/ Eliminarea Nămolului Petrolier	46
2.3 Stadiul Cunoașterii în Formarea, Caracterizarea, Condiționarea, Tratarea și Valorificarea Deșeurilor de Tip Gudroane Acide	47
2.3.1 Date Generale Privind Formarea și Caracteristicile Gudroanelor Acide	51
2.3.2 Caracteristici Fizico-Chimice ale Gudroanelor Acide	53
2.3.3 Proprietățile Fizice ale Gudroanelor Acide	54
2.3.4 Compoziția Chimică a Gudroanelor Acide	61

2.3.5	Date Privind Compoziția Chimică a Gudroanelor Acide din Ucraina și România	67
2.3.6	Proprietăți Chimice ale Gudroanelor Acide. pH-ul Gudronelor Acide.....	69
2.3.7	Metode de Analiză a Gudroanelor Acide	74
2.3.8	Compuși Identificați în Gudroanele Acide.....	83
2.4.1	Neutralizarea Gudroanelor Acide.....	83
2.4.2	Incinerarea Gudroanelor Acide.....	84
2.4.3	Descompunerea Termică	85
2.4.4	Recuperarea Acizilor Sulfonici.....	86
2.5	Contextul Existenței Batalelor/ Lagunelor de Gudroane Acide. Metode și Tehnologii de Remediere. Bataluri în România	87
2.5.1	Metode și Tehnologii de Remediere a Batalelor de Gudroane Acide.....	90
2.5.2	Stabilizarea/ Solidificarea ca Metodă de Remediere a Batalelor de Gudroane Acide.....	95
2.6	Existența și Situația Batalelor de Gudroane Acide în Ploiești și Zona Limitrofă și Stadiul Remedierii	113
2.7	Concluzii Capitolul 2 - Stadiul Cunoașterii Privind Identificarea, Caracterizarea și Tratarea Deșeurilor și Reziduurilor din Industria de Prelucrare a Petrolului.....	117

Partea a II-a – Contribuții Personale 118

Capitolul 3. Metodologia Cercetării. Materiale, Metode, Tehnici Experimentale și Aparatura de Cercetare..... 118

3.1	Metodele de Analiză, Echipamentele și Modul de Lucru. Determinarea pH-ului Gudronului Acid.....	124
3.1.1	Determinarea pH-ului Levigatului.....	126

3.1.3	Determinarea THP prin Spectrometrie IR cu Analizorul INFRACAL 2	128
3.1.4	Determinarea Indicelui de Hidrocarburi.....	130
3.1.5	Descrierea Procedurii de Levigare	130
3.1.6	Determinarea Clorurilor.....	135
3.1.7	Determinarea Metalelor	136
3.1.8	Determinarea Compoziției Chimice Prin Spectroscopie de Absorbție Atomică.....	137
3.1.9	Detectarea Rapidă a Oligoelementelor	138
3.1.10	Determinarea TOC din Gudronul Acid	139
3.1.11	Determinarea Conținutului de Carbon Organic Dizolvat (COD).....	144
3.1.12	Determinarea Sulfatilor	142
3.1.13	Determinarea Conținutului de Cianuri	143
3.1.14	Determinarea TDS	144
3.1.15	Determinarea TOC - din Levigat.....	145
3.2	Concluzii Capitolul 3. Metodologia Cercetării. Materiale, Metode, Tehnici Experimentale și Aparatura de Cercetare.....	147
Capitolul 4. Studiul Experimental 1 - Cercetări Preliminare Privind Identificarea și Analiza Unor Rezidii/ Deșeuri Petroliere..... 149		
4.1	Date Experimentale Privind Identificarea și Caracterizarea Unor Rezidii/ Deșeuri Petroliere.....	149
4.1.1	Gudroane Acide. Date Privind Depozitarea și Compoziția Gudroanelor Acide în Zona Bucea – Câmpina	153
4.2	Concluzii Capitolul 4 - Studii Experimentale Preliminare Privind Identificarea și Caracterizarea Unor Rezidii/ Deșeuri Petroliere	155

Capitolul 5. Studiul experimental 2 - Analiza, evaluarea și stabilizarea gudroanelor acide dintr-un batal de depozitare 169

5.1 Scopul studiului experimental 2: Studiul de laborator în vederea stabilirii rețetei optime pentru stabilizarea gudronului acid.....	160
5.2 Procedura experimentală	160
5.2.1 Premizele Cercetării.....	162
5.2.2 Etape de Cercetare la Nivel de Laborator.....	162
5.2.3 Prelevarea, pregătirea și codificarea probelor de gudron acid din Batalul GA.....	163
5.2.4 Omogenizarea, Amestecarea și Stabilizarea Probelor de Gudroane Acide.....	171
5.2.5 Analize Gudroane Acide și Levigat. Rezultate Experimentale .	176
5.2.6 Discutarea Rezultatelor Studiului Experimental 2	207
5.2.7 Concluzii Capitolul 5 - Studiul Experimental 2 - Analiza, Evaluarea și Stabilizarea Gudroanelor Acide dintr-un Batal de Depozitare	233
5.4 Aspecte Economice	234

Capitolul 6. Estimarea Proprietăților Gudroanelor Acide Extrase din Bataluri Folosind Machine Learning și Automatic Machine Learning. Studiu Comparativ.....236

6.1 Instrument Informatic Pentru Estimarea Proprietăților Mostrelor Noi de Gudron Acid Folosind Machine Learning. Descriere și Rezultate.....	239
6.2 Direcții Ulterioare de Cercetare cu Privire la Instrumentul Informatic de Estimare a Proprietăților Mostrelor Noi de Gudron Acid, Folosind Machine Learning.....	251
6.3 Instrument Informatic Pentru a Estima Proprietățile Mostrelor Noi de Gudron Acid Folosind Automatic Machine Learning. Descriere și Rezultate	253

6.4 Concluzii - Capitolul 6 - Estimarea Proprietăților Gudroanelor Acide Extrase din Bataluri Folosind Machine Learning și Automatic Machine Learning. Studiu Comparativ	268
Capitolul 7. Concluziile Referitoare la Cercetările Realizate, Criteriile de Calitate, Date Privind Diseminarea Rezultatelor, Bibliografie și	
Anexe.....	270
7.1 Concluzii Generale Referitoare la Cercetările Realizate	270
7.2 Concluzii. Semnificația Practică a Rezultatelor Obținute	275
7.3 Direcții de Cercetare Viitoare	2878
Bibliografie	281
Diseminare rezultate.....	292
Articole în reviste cotate ISI Thomson Reuters.....	292
Articole publicate în reviste indexate în baze de date	292
Reviste românești indexate în Emerging Sources Citation Index..	292
Participare la Conferințe Internaționale.....	292
Brevete	293
Brevet Internațional	293
Brevete Naționale	293

Motto

„Chimia însăși știe cu totul prea bine că, având în vedere teama reală că raritatea resurselor și a energiei globale ar putea amenința unitatea omenirii, chimia este în măsură să contribuie la asigurarea unei adevărate păci pe pământ”

Kenichi Fukui

Capitolul 1. INTRODUCERE

Lucrarea de doctorat cu tema „ *Cercetări privind identificarea, caracterizarea și tratarea deșeurilor și reziduurilor din industria de petrol*” reprezintă un studiu de cercetare interdisciplinar, care reunește informații din mai multe domenii prin conceptul de interconexiune dintre chimie, ecologie, analiză instrumentală, protecția mediului și informatică. Lucrarea de față se înscrie într-o problemă de o deosebită actualitate pe plan internațional și, în particular la nivelul Uniunii Europene, venind în sprijinul cunoașterii și dezvoltării actuale în România a procesului de identificare, caracterizare, cuantificare și eliminare a contaminanților chimici specifici industriei petroliere. În același timp, lucrarea de față se ancorează în prioritățile actuale ale protecției calității solului și elementelor legate de prevenirea și controlul poluărilor petroliere operaționale, accidentale, dar mai ales istorice.

Mai mult de 80% din deșeurile petroliere generate în rafinării sunt reutilizate, regenerate sau reciclate, iar restul de 20% este eliminat printr-o metodă acceptabilă. Deșeurile petroliere sunt deșeuri periculoase, toxice care trebuie să fie bine gestionate, ocupă suprafețe mari de teren arabil, dar sunt și neeconomice, măbind cheltuielile unei rafinării.

În aceste condiții, cunoscând limitările calitative, legat de conținutul total de hidrocarburi (TPH) și metale grele ale acestor materii reziduale, au fost stabilite și discutate metodele de analiză, corelate ulterior cu variantele de condiționare/tratare/bioremediere (sau combinate) pentru pregătirea deșeurilor petroliere în vederea valorificării sau eliminării.

1.1 SCOPUL TEMEI

Scopul tezei de doctorat. Teza de doctorat intitulată „*Cercetări privind identificarea, caracterizarea și tratarea deșeurilor și reziduurilor din industria de petrol*” are ca scop selectarea, caracterizarea și studierea anumitor deșeuri și reziduuri

din depozitarea țițeiului și derivatelor sale, respectiv rafinarea sa, din care, după cuantificarea analitică a conținutului total de hidrocarburi, metale și alți contaminanți se vor experimenta metode singulare sau combinate de stabilizare și reducere a concentrației de substanțe toxice.

Dintre reziduurile/deșeurile petroliere astfel identificate și investigate vor fi supuse studiului experimental detaliat gudroanele acide dintr-o rafinărie românească.

1.2 IPOTEZELE ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Înțelegerea provenienței și încă a existenței în incinta rafinăriilor din România a unor deșeuri petroliere periculoase de tipul gudroanelor acide, se explică printr-o activitate intensă de rafinare (de cca 165 de ani, începând din 1857), cu parcurgerea tuturor etapelor de evoluție a proceselor de rafinare [1-3]. Astfel:

- Industria de rafinare a petrolului din România a parcurs o perioadă de consolidare, care a avut ca rezultat o scădere mare a numărului de rafinării, cu o adaptare corespunzătoare a capacității totală de prelucrare în conformitate cu cererea de produse de rafinărie;
- În zona industrială a județului Prahova, de unde se vor colecta datele necesare prezentei cercetări și se vor efectua experimentele, au funcționat sau funcționează 5 rafinării de prelucrare a țițeiului: Rafinăria ASTRA ROMÂNĂ S.A. Ploiești (1880-2004); Rafinăria Steaua Română S.A. Câmpina (funcționare 1895-2010); Rompetrol Rafinare – Rafinăria VEGA (din 1905-prezent); Rafinaria PETROBRAZI (1934-prezent) și S.C. PETROTEL – LUKOIL S.A. PLOIEȘTI (1904-prezent);
- Rafinăriile cele mai vechi din România și cu capacități de producție mici (Steaua Română – Câmpina înființată în anul 1895 și Rafinăria Vega înființată în anul 1905) au utilizat procese de tratare cu acid sulfuric și cu pământ decolorant, procese ce au condus la obținerea unor mari cantități de deșeuri de tip gudroane depozitate.

Obiective urmărite în realizarea tezei. Principalele obiective urmărite în teză sunt prezentate în Figura 1.1.

Pe baza obiectivelor astfel stabilite, partea experimentală a tezei a fost structurată în două studii, și anume:

- Studiul experimental 1 - Studiu experimental preliminar privind identificarea și analiza unor rezidii/deșeuri petroliere
- Studiul experimental 2 - *Analiza, evaluarea și stabilizarea gudroanelor acide dintr-un batal de depozitare.*

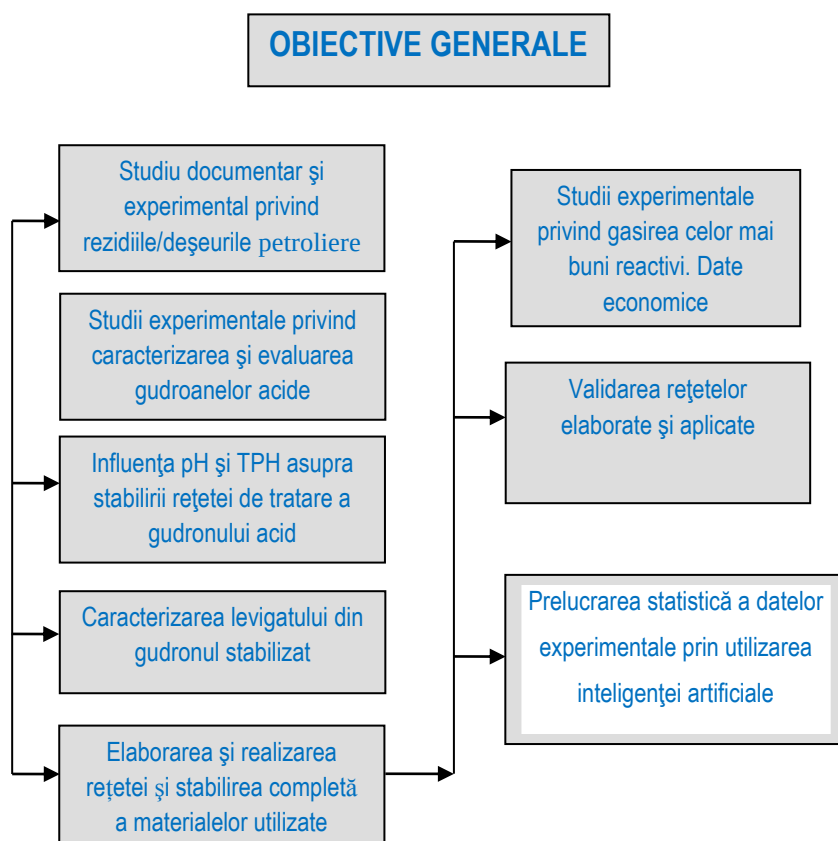


Figura 1.1. Obiective principale urmărite în cadrul tezei de doctorat

1.3 STRUCTURA ȘI VOLUMUL TEZEI DE DOCTORAT

Teza de doctorat este structurată pe trei părți cu 7 capitole, Anexe și însumează 300 pagini.

Capitolul 1. Introducere subliniază necesitatea demersului științific, scopul și oportunitatea temei abordate, în strânsă corelație cu ipotezele și obiectivele specifice stabilite în cadrul tezei.

Partea I – Cercetarea documentară a fost dezvoltată într-un singur capitol consistent și anume *Capitolul 2 Stadiul cunoașterii privind identificarea, caracterizarea și tratarea deșeurilor și reziduurilor din industria de prelucrare a petrolului*.

După prezentarea principalelor particularități privind compoziția și comportarea în mediu a unor categorii de deșeuri/reziduuri petroliere, s-a trecut la identificarea și selectarea deșeurilor/reziduurilor petroliere cu un conținut ridicat de

TPH-uri și metale grele care fac obiectul studiului teoretic și experimental al cercetării din prezenta teză.

Sunt evidențiate complexitatea și diversitatea proprietăților fizico-chimice și compoziționale ale gudroanelor acide rezultate în funcție de natura componentului petrolier tratat și profilul rafinării (producție de combustibil sau uleiuri minerale). Mobilitatea chimică și levigabilitatea substanțelor chimice din gudroanele acide vor influența comportarea acestor gudroane după tratare/stabilizare în sol.

Deoarece utilizarea/eliminarea corectă a deșeurilor petroliere, mai ales a celor din categoria gudroanelor acide, în condiții de păstrare corespunzătoare a factorilor fizici de mediu (aer, apă și sol), se bazează pe aplicarea unei metodologii de cercetare care să includă metode și aparatura de analiză potrivite, au fost descrise și analizate tehnicile analitice implicate în analiza gudroanelor acide, dar și a levigatului rezultat în urma tratării acestor gudroane.

Dintre posibilitățile de condiționare, tratare și prelucrare ale gudroanelor acide aplicate în trecut și în prezent o atenție deosebită a fost acordată *tehnologiei Stabilizare/solidificarea* ca metodă de remediere a batalelor de gudroane acide. S-au prezentat cercetări privind tratarea contaminanților prin aplicarea TSS, în condițiile evaluării riscului datorat gudroanelor acide.

Contextul depozitării/eliminării gudroanelor acide în batale și existența batalelor de gudroane acide în Ploiești și zona limitrofă, ca și stadiul remedierii acestora încheie partea de documentare științifică.

Pentru a stabili linia de cercetare care urmează a fi abordată în teză (Capitolele 3 - 6) s-a realizat o *Investigarea teoretică* care include și discută lucrări publicate relevante prin care au fost evaluate și evidențiate complexitatea, particularitatea, dar și anumite limitări ale tehnologiilor aplicate remedierii batalelor cu gudroane acide.

Partea a II-a – Cercetare experimentală. Contribuții personale prezintă studii experimentale originale (capitolele 3-5), pentru identificarea, aplicarea și îmbunătățirea metodelor de remediere a gudroanelor acide studiate. S-a demonstrat că valorificarea/eliminarea corectă a deșeurilor petroliere, mai ales a celor din categoria gudroanelor acide, în condiții de păstrare corespunzătoare a factorilor fizici de mediu (aer, apă și sol), se bazează pe aplicarea unui studiu de laborator, pe metodologii de cercetare care să includă metode și aparatura de analiză potrivite.

Capitolul 3 Metodologia cercetării. Materiale, metode, tehnici experimentale și aparatura de cercetare. Analizele complexe asociate prezentei teze au fost efectuate în laboratoarele facultății de Tehnologia Petrolului și Petrochimie (TPP) din Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești - Departamentul Ingineria Prelucrării Petrolului și Protecția Mediului și mai ales, din motive obiective (*Pandemia de COVID-19*,

lucrările de modernizare a laboratoarelor facultății TPP), în cele ale societății SC EUROTOTAL COMP SRL, ce deține laborator propriu acreditat RENAR conform standardului 17025 - 2018.

Metodologia cercetării, materialele, metodele, tehnicile experimentale și aparatura de cercetare necesară efectuării analizelor specifice gudroanelor acide studiate și tratate, ca și validării procesului de tratare prin stabilizare-încapsulare (testul de levigare) au fost prezentate în cadrul Capitolului 3.

În Capitolul 4 Studiul experimental 1 - Cercetări experimentale preliminare privind identificarea și analiza unor rezidui/deșeuri petroliere s-au selectat, caracterizat și studiat anumite reziduuri și deșeuri din depozitarea țițeiului și derivatelor sale, respectiv rafinarea petrolului. În acest studiu preliminar au fost caracterizate trei categorii de reziduuri/deșeuri petroliere ce s-ar putea regăsi în batalele în care au fost depozitate prioritar gudroanele acide și anume: șlamurile de pe fundul rezervoarelor din rafinărie, nămolurile din stațiile de epurare și gudroanele acide.

Capitolul 5 Studiul experimental 2 - Analiza, evaluarea și stabilizarea gudroanelor acide dintr-un batal de depozitare.

Așa cum s-a prezentat în Capitolul 2, alegerea unei tehnologii de remediere/eliminare a gudroanelor acide reprezintă o activitate complexă bazată pe considerarea următorilor parametri: tipul și proprietățile poluanților, concentrația lor, dinamica și comportarea poluanților, caracteristicile hidrogeologice ale lagunei de gudron acid, factorii climatici. Tehnologia aleasă și apoi aplicată în teză este tehnologia de stabilizare-încapsulare care constă în alterarea fizică a gudronului acid prin care se restricționează eliberarea de apă și contaminanți sau accesul apei la acest deșeu.

În vederea realizării studiului s-au prelevat probe de gudron acid din Batalul GA studiat și s-au parcurs următoarele etape:

- Identificarea, testarea și stabilirea rețetei optime pentru stabilizarea gudronului acid din Batalul GA.
- Analiza gudronului acid și apoi a levigatului din gudronul stabilizat prin determinarea următorilor indicatori: pH, TPH, conținutul de metale, cianuri, cloruri, sulfați, DOC
- Identificarea, testarea și stabilirea rețetei optime pentru stabilizarea gudronului acid din Batalul GA.
- Caracterizarea levigatului gudronului stabilizat și încadrarea în prevederile Ordinului 95 din 12 februarie 2005.

- Identificarea condițiilor de valorificare a cercetărilor și a rezultatelor obținute pentru tratarea gudroanelor acide in situ/ex situ care să includă și impactul asupra factorilor de mediu.
- Estimarea costurilor pe tona de deșeu tratat, materiale utilizate, consumuri specifice.

Realizarea și validarea studiului constă în posibilitatea ulterioară de tratare in situ a gudronului acid din batale, cu TPH sub 200.000 mg/kg și cu valori ale indicatorului DOC mai mici de 1000 mg/kg s.u, care nu are o compoziție uniformă, astfel încât să devină inofensiv pentru mediu, cu o creștere mică de volum, de până la 5%. Validarea rețetelor propuse și aplicate categoriilor de gudroane acide s-a făcut prin încadrarea indicatorilor levigatului obținut din gudronul acid tratat sub valorile maxime admise pentru levigatul obținut din gudron, conform Ordinului 95/2005.

Capitolul 6. Prelucrarea statistică a datelor experimentale prin utilizarea inteligenței artificiale și a Data Science pentru predicția proprietăților gudroanelor acide din batal permite estimarea a nouă proprietăți ale mostrelor noi de gudron acid, prin crearea unui instrument informatic original. Dintre cele 4 modele matematice testate modelul matematic potrivit pentru modelarea datelor avute la dispoziție a fost cel al pădurii de arbori de decizie. Compararea grafică între valorile reale și cele estimate arată că modelul matematic ales oferă precizii adecvate pentru proprietățile analizate. Eventualele diferențe mari dintre valorile reale și cele estimate pot fi puse pe seama numărului de mostre avute la dispoziție și pe seama factorului aleatoriu din împărțirea setului de date prelucrate în date de antrenament și date de test.

Partea a III-a – Capitolul 7, cuprinde concluziile generale privind cercetările efectuate, informațiile referitoare la diseminarea rezultatelor, bibliografie și anexele asociate. Rezultatele originale ale tezei s-au concretizat astfel: 3 articole în reviste cotate ISI Web of Science (prim autor), 1 articol în revistă indexată în Emerging Sources Citation Index (co-autor), 2 lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale în calitate de prim autor, 5 lucrări prezentate la conferințe internaționale în calitate de prim autor, un brevet internațional: [WO/2021/221524](https://patents.google.com/patent/WO/2021/221524) COMPOSITION AND PROCESS FOR IN SITU TREATMENT OF ACID TAR AND CONTAMINATED SOIL și un brevet național Brevet de invenție RO134684 Titlul invenției: Composition and process for stabilizing and encapsulating acid tar and contaminated soil in situ , BUCUREȘTI, 29.01.2021.

PARTEA I – CERCETAREA DOCUMENTARĂ

STADIUL CUNOAȘTERII PRIVIND IDENTIFICAREA, CARACTERIZAREA ȘI TRATAREA DEȘEURILOR ȘI REZIDUURILOR DIN INDUSTRIA DE PRELUCRARE A PETROLULUI

„Progresul se măsoară prin viteza cu care distrugem
condițiile care susțin viața”

George Monbiot

1.4 STADIUL CUNOAȘTERII PRIVIND REZIDIILE / DEȘEURILE PETROLIERE

Pregătirea bazei de date. Compoziția și caracteristicile deșeurilor sunt determinante în selectarea alternativelor tehnologice pentru dezvoltarea strategiilor ulterioare de gestionare pentru a îndeplini cerințele legislative [23]. De fapt, aceste aspecte sunt evidențiate pe baza unor cazuri evidențiate de numeroase cărți, articole, diferite organisme și organizații internaționale precum Agenția pentru Protecția Mediului din SUA (EPA) și Actul pentru Conservarea și Recuperarea Resurselor (RCRA) și Convenția de la Basel [24, 25]. De asemenea a fost creată o bază de date pentru substanțele chimice existente.

1.4.1 CARACTERIZAREA CHIMICĂ A REZIDUURILOR/ DEȘEURILOR PETROLIERE

Compoziția chimică a reziduurilor și deșeurilor petroliere oferă o imagine instantanee asupra componentelor individuale ale țițeiului, în orice etapă a procesului de rafinare, tratare sau eliminare (ex. Analiza SARA reziduuri petroliere – Tabelul 1.1). Din păcate caracterizarea fluxurilor de deșeuri individuale este dificil de realizat și oarecum imprecisă [19-23].

Deoarece deșeurile petroliere individuale nu sunt uniforme și sunt adesea amestecate și combinate într-un rezervor sau altă structura de izolare, compoziția

deșeurilor nu este constantă, ci se schimbă rapid de la colectarea lor până la depozitarea în vederea prelucrării [27]. Din acest motiv, informațiile privind compoziția deșeurilor selectate studiului, descrise în continuare, nu ar trebui să fie privite ca o caracterizare absolută, ci mai degrabă ca o imagine generală, care este supusă schimbării, în funcție de tipul de țiței care se supune rafinării și de deșeurile asociate rezultate și colectate [15, 16, 24, 27].

De evidențiat că aceste fluxuri de deșeuri sunt toate substanțe complexe care reflectă compoziția țițeiului și produselor generate în cadrul unui rafinării de petrol [13, 27].

Tabelul 1.1. Conținutul SARA pentru țiței și fracțiunile petroliere grele

Nr. Crt.	Proba	Saturate	Aromate	Rășini	Asfaltene
1.	HP - Eurobitum+Rez. vid	7,00	54,92	24,82	13,26
2.	Păcură HP.DV Midia	30,26	49,93	12,54	7,27
3.	Păcură A45+Păcură Midia	24,69	50,35	13,57	11,39
4.	Reziduu DV Midia	10,64	50,38	27,40	11,58
5.	Reziduu DV Midia	7,40	59,27	20,39	12,94
6.	Reziduu Midia	7,11	68,87	14,40	9,62
7.	Reziduu CC. dist. până - 360 ⁰ C	2,51	97,02	0,39	0,08
8.	Reziduu CC Midia	1,10	96,64	1,54	0,72
9.	Păcură Midia	25,57	51,45	16,22	6,76
10.	Reziduu DV Midia	8,37	65,67	15,96	10,0
11.	Am 1:1 (Rez C100+ Rez C101)	4,09	80,22	9,74	5,95
12.	Rez dist. la 400 ⁰ C	1,25	58,53	19,28	20,94
13.	Distilat din am. până la 400 ⁰ C	9,64	88,28	2,08	-
14.	Reziduu din distilat la 370 ⁰ C	4,97	77,33	10,58	7,12
15.	Dist. 350-400 ⁰ C Fr. II proba 1	9,53	88,94	1,53	-
16.	Am. reziduu DV + mat. CC	9,19	52,59	21,15	17,07

Nr. Crt.	Proba	Saturate	Aromate	Rășini	Asfaltene
17.	Am. reziduu DV 80% - reziduu DV si 20% - mat.CC	8,50	54,21	21,28	16,01
18.	Am. reziduu +mat. fr. 350-400°C	36,98	58,14	4,38	0,50
19.	Reziduu DV	9,15	56,16	20,44	14,55
20.	Păcură DV Midia	29,65	52,16	11,21	6,98
21.	Păc. 40/45 - COMERCIAL	12,76	53,71	18,87	14,66
22.	Păc. 40/45 - COMERCIAL	12,28	53,30	23,61	10,81
23.	Țiței SURPLACU BARCĂU	36,68	26,99	25,29	10,86

În realitate, compoziția deșeurilor petroliere este mult mai complexă, majoritatea reziduurilor/deșeurilor petroliere din sol conținând hidrocarburi aromatice policiclice, metale grele și compuși non-hidrocarburi cu mase moleculare mari, iar acțiunea lor în sol poate fi însoțită de salinizarea solului și poluarea cu metale grele [13, 16]. Date fiind aceste condiții, aplicarea unei singure metode de remediere este dificilă, prin urmare, se caută metode combinate eficiente și stabile aplicate sistemului sol-plante-contaminant fizico-chimic, metode potrivite pentru zona de studiu și deșeurul/reziduu petrolier specific [17, 28-32].

1.5 IDENTIFICAREA ȘI SELECTAREA DEȘEURILOR/ REZIDUURILOR PETROLIERE CU UN CONȚINUT RIDICAT DE TPH-URI ȘI METALE GRELE

Categoriile de deșeuri rezultate și în rafinarea petrolului sunt precizate în “HOTĂRĂREA nr. 856 din 16 august 2002 privind evidența gestiunii deșeurilor și pentru aprobarea listei cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase EMITENT: GUVERNUL PUBLICAT ÎN: MONITORUL OFICIAL nr. 659 din 5 septembrie 2002”, Partea 5. Deșeuri de la rafinarea petrolului, purificarea gazelor naturale și tratarea pirolitică a cărbunelui [http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/2012-05-17_hg_856_20021.pdf].

Descrierile și codurile deșeurilor petroliere sunt prezentate și în *European Wastes Catalogue* [23].

În prezenta lucrare, selectarea deșeurilor ce vor face obiectul studiului teoretic și experimental al cercetării s-a făcut dintre următoarele categorii de deșeuri [30-33]:

- Șlamurile petroliere (din rafinării și terminale petroliere)
- Nămoluri industrial
- Deșeuri din bataluri de depozitare (produse petroliere, chimice și gudroane acide)
- Șlamuri din baza rezervoarelor de produse petroliere (inclusiv rezervoare din benzinării)
- Nămoluri din treptele stațiilor de epurare ape uzate
- Alte deșeuri petroliere periculoase cu un conținut ridicat de hidrocarburi, hidrocarburi aromatice policiclice (HAP-uri) și metale grele (MG).

1.6 STADIUL CUNOAȘTERII ÎN FORMAREA, CARACTERIZAREA, CONDIȚIONAREA, TRATAREA ȘI VALORIFICAREA DEȘEURILOR DE TIP GUDROANE ACIDE

Dintre numeroasele deșeuri specifice industriei de prelucrare a petrolului o importanță și o particularitate aparte prezintă *gudroanele acide* [57-60].

Gudroanele acide se obțin la tratarea produselor cu acid sulfuric în scopul rafinării acestora sau în cadrul unor procese de sinteză. Ele prezintă o toxicitate ridicată, alături de alte pericole față de mediu, ocupând spații importante de stocare, ceea ce impune eliminarea lor [57-66].

1.6.1 DATE GENERALE PRIVIND FORMAREA ȘI CARACTERISTICILE GUDROANELOR ACIDE

Nancarrow și colab. (2001) definesc gudronele acide după cum urmează: „*Gudroanele sunt reziduuri lichide sau semisolide cu compoziție chimică mixtă care rezultă de la carbonizarea materialelor organice într-un proces desfășurat la temperatură ridicată. Gudroane acide sunt definite în mod normal ca gudroane cu conținut ridicat de acid sulfuric și provin din rafinarea uleiurilor prin adăugarea de acid sulfuric, conținând astfel compuși organici sulfonați*” [62].

Gudroanele acide sunt materiale reziduale rezultate din tehnologiile de rafinare și petrochimice aplicate în „zorii” dezvoltării industriei petroliere și care în prezent, sunt în mare parte abandonate. Producția lor poate fi urmărită de la sfârșitul secolului al XIX-lea când în timpul fabricării uleiurilor distilate, de motor și a altor uleiuri petroliere, metodele de rafinare asociate cu utilizarea acidului sulfuric concentrat sau a oleumului au fost practicate pe scară largă [57, 71, 82].

Categorii de gudroane acide. Gudroanele acide se clasifică obișnuit după proveniența - procesul din care au rezultat - și sunt caracterizate analitic după conținutul de acid sulfuric liber și de substanță organică totală, precum și după consistența (vâscozitatea) în stare proaspătă la ieșirea din proces. Astfel distingem:

- Gudroanele acide de la alchilarea benzinei și de la fabricarea detergenților; acestea sunt fluide, se manipulează ușor și au o stabilitate mare în timp;
- Gudroanele de la rafinarea uleiurilor; acestea sunt vâscoase, nu sunt stabile în timp și devin greu pompabile după îmbătrânire. De subliniat că există diferențe apreciabile între gudroanele acide rezultate din rafinarea uleiurilor parafinoase și acelea obținute din uleiuri naftenice.

1.6.2 CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE GUDROANELOR ACIDE

Cunoașterea proprietăților fizico-chimice ale gudronelor acide, a claselor de substanțe chimice conținute, a concentrațiilor tipice ale acestor substanțe chimice contaminante sunt strâns legate de evoluția lor chimică și fizică, toxicitatea, mobilitatea și comportarea ulterioară în mediul ambiant [57, 58, 61].

În plus, metodele ulterioare de eliminare vor fi strâns corelate cu aceste caracteristici fizico-chimice ale gudroanelor depozitate în anumite condiții și după un anumit interval de timp (vechimea depozitului de gudron acid) [62, 80, 82].

1.6.3 PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE GUDROANELOR ACIDE

Gama proceselor de producție generatoare și variațiile în cadrul acestor procese fac ca proprietățile fizico-chimice ale gudronelor acide să varieze semnificativ de la un site la altul și chiar într-un singur site [71, 72]. Ca produs secundar de la rafinarea fracțiilor petroliere, gudroanele acide reprezintă amestecuri organice și anorganice complexe cu proprietăți fizice unice [61].

Prezența gudroanelor acide, pe un anumit site/batal poate avea următoarele caracteristici și moduri de manifestare (Figura 1.2):

- pete negre sau maro închis, semne de scurgere de gudroane sau zone nevegetate;
- gudroane de suprafață degradate;
- goluri/depresiuni;
- gropi de lut/pietriș/nisip;
- zone grupate;
- zone cu mirosuri;
- zonele cu incendii anterioare.



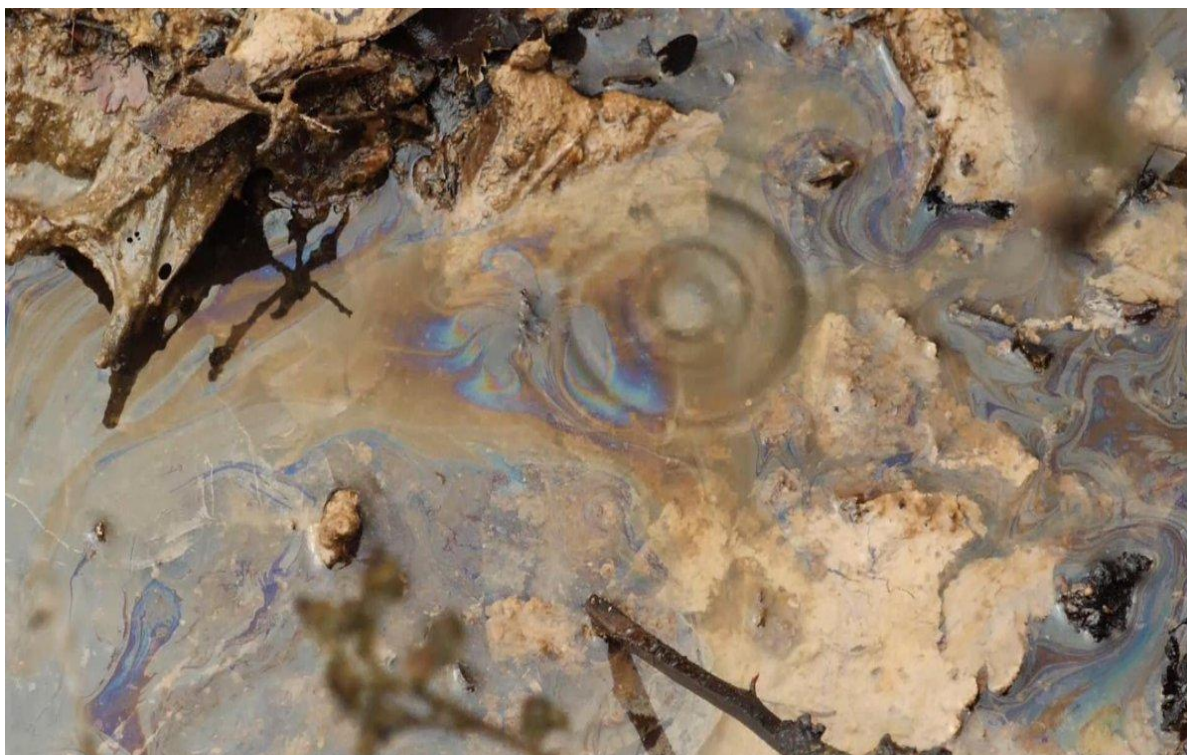


Figura 1.2. Bataluri de gudroane acide

În funcție de condițiile de mediu, proveniența și compoziția sa gudronul va avea diverse forme exterioare [61]. Cea mai obișnuită formă este un gudron friabil de obicei observate pe corpuri subțiri sau izolate de gudron care sunt capabile să-și piardă apa și conținutul de compuși organici volatili, fără a fi completați din masa gudronul în vrac. Această formă de gudron poate produce particule de dimensiunea prafului care sunt vulnerabile la suflarea vântului și astfel migrarea în afara amplasamentului.

În continuare au fost subliniate principalele particularități ale caracteristicilor fizico-chimice ale gudroanelor acide: Densitatea, Culoarea, Mirosul, Vâscozitatea, pH-ul (Tabelul 1.2) [68].

Tabelul 1.2. Caracteristicile fizice ale diferitelor tipuri de gudroane acide

Originea	Vâscozitate	Culoare	Miros	pH
Rafinarea benzolului	Subțire până la destul de vâscos	În general negru	Mai sulfuros decât alte gudroane acide deși gazele sulfuroase sunt eliberate în timp	pH 2 sau mai mic
Producția de ulei alb	Foarte vâscos	În general negru	Petrol negru sau „uleios”	Cel mai acid gudron, pH sub 1
Rerafinarea uleiului	Variabilă	În general, mai maro decât celelalte gudroane acide	Petrol sau „uleios”	pH 2 sau mai mic

Au fost dezvoltate date privind Consistența și mobilitatea gudroanelor acide, Conținutul de umiditate al gudroanelor acide, Solubilitatea și Evaporarea compușilor din gudronul acid.

1.6.4 COMPOZIȚIA CHIMICĂ A GUDROANELOR ACIDE

Compoziția gudroanelor acide este complexă și nu este încă binecunoscută și include un număr mare de compuși de sulf [64, 67]. Substanțele chimice din interiorul gudronului acid sunt compuși din următoarele categorii: hidrocarburi alifaticе, hidrocarburi aromatice, fenoli, metale, acizi organici, hidrocarburi sulfonate și gaze precum hidrogen sulfurat, dioxid de sulf și metan [62] (Tabelul 2.8.).

Concentrațiile de acid sulfuric determinate sunt însă strâns legate de categoriile de gudroane acide menționate; sunt diverse surse bibliografice care raportează concentrații mult mai mari de acid sulfuric (de exemplu, 33% masă pentru rafinarea benzolului, 27-60% pentru rafinarea petrolului, 25-92% pentru producția de ulei alb și 10-11% pentru rerafinarea uleiurilor uzate) (**Error! Reference source not found.**).

Tabelul 1.3. Compoziție medie tipică pentru gudroanele acide

Component	% masă
-----------	--------

Acid sulfuric liber	1,2
Hidrocarburi (materie uleioasă și gudron)	50-63
Apă	27-28
Cenușă	8-10

Tabelul 1.4 prezintă un rezumat al lucrărilor publicate privind compoziția gudroanelor acide [126].

Tabelul 1.4. Compoziție chimică tipică pentru gudroanele acide [126]

Compoziția gudroanelor acide					
Acid sulfuric	Apă	Parte organică	Rășini	Cenușă/impurități	Asfaltene
45+/-5	5.38±2.63	41,25±3.75	-	0.076	-
0.026+/-0.01	6.7±4.3	80.5±5.5	12.1±2.7	0.93±0.33	-
12.3	28	42	22	5.9	-
48.2	-	49.5	-	-	-
44	6	50	-	-	-
-	-	73	24	-	3
0.014	3.21	52.5	6.29	0.14	37.85
63.8	-	6.9	-	29.3	-
-	9.3±1.1	32.5±1.5	0.5±0.2	-	19.3±0.6
	7.25±1	3.1±0.3	1.8±0.1		2.3±0.2

Datele prezentate în Tabelul 1.4 arată că procente de componente organice din gudroanele acide analizate sunt mai mari decât concentrațiile acidului sulfuric corespunzător prezent în probe. Întotdeauna procentul de acid sulfuric din gudronul acid proaspăt este superior celui corespunzător gudronului acid din batal.

1.7 EXISTENȚA ȘI SITUAȚIA BATALELOR DE GUDROANE ACIDE ÎN PLOIEȘTI ȘI ZONA LIMITROFĂ ȘI STADIUL REMEDIERII

Din păcate, depozitarea gudroanelor acide a reprezentat cea mai importantă opțiune de eliminare a deșeurilor din România, cel puțin în perioada postbelică [75-79].

În județul Prahova, un județ cu o intensă și îndelungată activitate petrolieră (extracție și rafinare), siturile contaminate cu reziduri petroliere, gudroane acide și alte deșeuri, au totalizat peste 70 ha la finele anului 2012, în diminuare cu 6 ha. față de anul 2011, ca urmare a decontaminării a trei situri poluate aparținând S.C. Petrotel – Lukoil și a două situri ale Rafinăriei Petrobrazi [160].

Distribuția celor 70 ha terenuri contaminate era următoarea:

- Batale gudroane acide Rafinăria Vega – Ploiești – 10 ha.
- Batale reziduri petroliere Rafinăria Astra Ploiești – 2,6 ha
- Batale gudroane acide Rafinăria Astra Câmpina – 16,0 ha.
- Batal reziduri Petrotel – Lukoil – 4,5 ha.
- Batale industria extractivă - Petrom S.A. – 2,7 ha.
- Batal zona Vega – Direcția Silvică Prahova – 1,9 ha.
- Rampa deșeuri menajere Teleajen – Primăria Ploiești – 31,0 ha.
- Batal reziduri petrol Câmpina – Primăria Câmpina – 0,8 ha.

Rompetrol Rafinare – punct de lucru Rafinăria VEGA S.A. prezintă o situație și o atenție aparte datorită volumului relativ mare de gudroane acide și reziduuri petroliere depozitate (fig. 2.11.). Vega Ploiești, cea mai longevivă rafinărie în funcțiune (din 1905) și singurul producător de hexan și bitum din România, are o capacitate de procesare de circa 400.000 tone/an, funcționând integrat cu rafinăria Petromidia Năvodari care îi livrează materiile prime necesare obținerii de produse speciale (solvenți ecologici, bitum petrolier și bitum rutier modificat cu polimeri, combustibili ecologici pentru încălzire, alte produse unicate – white – spirit, *n*-hexan etc).

La nivelul anului 2017 suprafața de teren ocupată de rafinăria Vega era de 602.681 mp, din care [156]:

- Suprafață construită = 403.927,56 mp;
- Suprafața batalelor istorice = 81.800 mp;
- Suprafață căi transport, rețele, alei, platforme auto = 140.954,48 mp;
- Suprafață liberă = 57.798,96 mp.

Batalele rafinăriei Vega depozitează gudroanele acide și reziduurile petroliere în proporție covârșitoare în perioada anterioară privatizării rafinăriei Vega Ploiești (1905-1999). Deși în momentul privatizării - 1999, cantitatea de deșeuri pe care viitorul acționar a preluat-o în vederea ecologizării era estimată la circa 62.000 tone,

s-a constatat ulterior că volumul deșeurilor depozitate în batale este de 4 ori mai mare.

Pe lângă cantitățile de gudroane acide și soluri contaminate o atenție suplimentară trebuie acordată apelor de suprafață din bataluri (aproximativ 25.000 m³), precum și celor aproximativ 46100 m³ de apă de suprafață rezultată din precipitații în timpul acțiunii de remediere (suprafață: aproximativ 83.500 m²) (Figura 1.3).



Figura 1.3. Batalurile rafinăriei Vega. Vedere din satelit [155]

În anul 2020 au continuat lucrările de remediere și ecologizare a batalelor istorice din rafinăria Vega Ploiești costurile aferente însumând aproximativ 17 milioane USD. Rezultatul lucrărilor de remediere și ecologizare a condus la un volum de gudron acid și reziduuri petroliere prelucrate și eliminate de peste 121.000 de tone [159].

PARTEA A II-A – CONTRIBUȚII PERSONALE

Capitolul 2. METODOLOGIA CERCETĂRII. MATERIALE, METODE, TEHNICI EXPERIMENTALE ȘI APARATURA DE CERCETARE

Potențiala valorificare sau eliminarea corectă a deșeurilor petroliere, mai ales a celor din categoria gudroanelor acide, în condiții de păstrare corespunzătoare a factorilor fizici de mediu (aer, apă și sol), se bazează pe aplicarea unei metodologii de cercetare care să includă metode și aparatura de analiză potrivite.

Analizele complexe asociate prezentei teze au fost efectuate în laboratoarele facultății de Tehnologia Petrolului și Petrochimie (TPP) din Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești - Departamentul Ingineria Prelucrării Petrolului și Protecția Mediului și mai ales, din motive obiective (Pandemia de COVID-19, lucrărilor de modernizare a laboratoarelor facultății TPP), în cele ale societății SC EUROTOTAL COMP SRL, ce deține laborator propriu acreditat RENAR conform standardului 17025 - 2018.

Caracterizarea deșeurilor și reziduurilor petroliere, dar și a produselor tratate finale, s-a realizat prin determinarea următorilor indicatori cheie: pH-ul, conținutul de THP, metale, cloruri, Carbon Organic Dizolvat (COD), Sulfați, Total Solide Dizolvate (TDS), Carbon Organic Total (TOC).

Pentru a putea fi depozitate și acceptate în depozite, deșeurile trebuie să îndeplinească anumite caracteristici chimice conform *Ordinului 95:2005* [51]. De aceea pentru gudroanele acide studiate și tratate au fost efectuate analize specifice condițiilor restrictive de depozitare în siguranță.

De asemenea, validarea procesului de tratare prin stabilizare-încapsulare a gudroanelor acide a necesitat efectuarea testului de levigare. Acesta se efectuează în

conformitate cu *SR EN 12457-2/2003* și constă în aducerea probei de deșeu în contact cu un agent de levigare reprezentat de apă, la un anumit raport masic gudron acid/agent de levigare ($L/S=2 \text{ l/kg}$ sau $L/S=10 \text{ l/kg}$), menținerea în contact 24 h, separarea levigatului și analizarea eluatului obținut pentru determinarea indicatorilor de calitate stabiliți [120].

Asociat principalelor analize menționate în caracterizarea reziduurilor petroliere studiate în prezenta teză, dar și a levigatului rezultat din gudronul acid tratat, în tabelul 3.1. se prezintă stadardele, metodele și aparatura de analiză corespunzătoare.

Metodele de analiză, echipamentele de lucru și modul de lucru pentru caracterizarea reziduurilor petroliere, respectiv a levigatului rezultat din gudroanele acide cercetate în teză sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 2.1. Standarde, metode de testare și aparatura de analiză utilizată în cercetare

Nr. crt	Indicator	Matrice	Metoda/Standard/ Procedură	Aparatura folosită
1.	Conținut total de hidrocarburi C10-C40	Gudron/ Levigat	SR EN ISO 16703:2011	GC –FID (Dani Instrument)
		Gudron/ Levigat	Metoda EPA413.2 și 418.1 ASTM method D7066-04	HP prin spectrometrie IIR cu analizorul INFRACAL 2
2.	Determinarea Indicelui de hidrocarburi	Levigat	SR EN ISO 9377-2-2002	Master GC Dani cu detector FID și injector split
3.	Determinarea metalelor	Levigat	Metoda de analiză SR EN ISO 15586:2004: Determinarea elementelor în urme prin spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit	Spectrometru de absorbție atomică cu cuptor de grafit Savant AA Z Enduro&Pal 4000 GBC Scientific
	Determinarea	Gudron/ Levigat	SR ISO 11047/1999	Spectrofotometru de absorbție

Nr. crt	Indicator	Matrice	Metoda/Standard/ Procedură	Aparatura folosită
4	plumbului			atomică în flacără Xplor AA Dual GBS Scientific
5.	Determinarea conținutului de metale grele	Gudron	PSL 81	Spectrometru mobil EDXRF cu detecție de raze X pentru detectarea rapidă a oligoelementelor de la Mg (Z = 12) la U (Z = 92)
6.	Determinarea pH-ului	Gudron/ Levigat	SR CEN TR 16192:2020; 7184/13 – 2001	Inolab 7310 WTW
7	Determinarea conținutului de Carbon Total (CT), Carbon anorganic total (TIC) și Carbon Organic Total (TOC)	Levigat	Metoda Hach LCK 385/ Metoda Hach LCK 386/	Spectrometru DR 6000 Hach
8	Determinarea (COD)	Levigat	Metoda Hach LCK 385/ Metoda Hach LCK 386/	Spectrometru DR 6000 Hach
9	Determinarea sulfaților	Levigat	ASTM D 516-2016	Spectrometru UV-Vis DR 3900 Hach
10	Determinarea clorurilor	Levigat	Metoda folosită SR ISO 9297: 2001	Spectrometru UV-Vis DR 3900 Hach
11	Determinarea conținutului de cianuri	Levigat	PSL 45 ed. 2	Spectrometru UV-Vis DR 3900 Hach

Capitolul 3. STUDIUL EXPERIMENTAL 1 - CERCETĂRI

PRELIMINARE PRIVIND IDENTIFICAREA ȘI ANALIZA

UNOR REZIDII/ DEȘEURI PETROLIERE

În teza de doctorat intitulată „*Cercetări privind identificarea, caracterizarea și tratarea deșeurilor și reziduurilor din industria de petrol*” s-au selectat, caracterizat și studiat anumite reziduuri și deșeuri din depozitarea țițeiului și derivatelor sale, respectiv rafinarea petrolului din care, după cuantificarea analitică a conținutului total de hidrocarburi și a metalelor grele, se pot estima și ulterior aplica, metode singulare sau combinate de reducere a concentrației de substanțe toxice asociate acestor deșeuri.

3.1 DATE EXPERIMENTALE PRIVIND IDENTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR REZIDII/ DEȘEURI PETROLIERE

În acest studiu preliminar au fost caracterizate cele trei categorii de reziduuri/deșeuri petroliere ce s-ar putea regăsi în batalele în carea au fost depozitate prioritar gudroanele acide. Probele de deșeuri și nămol au fost prelevat în conformitate cu standardele de prelevare în vigoare, *SR EN ISO 5667-13:2011* și *SR EN ISO 5667-15:2010*.

Șlamul de pe fundul rezervoarelor. Prima categorie de deșeu investigat este șlamul de rezervoare COD 05010 (**Error! Reference source not found.**). Șlamurile rezultate în urma curățirii rezervoarelor de colectare, separare și depozitare a țițeiului extras, erau colectate și depozitate în bataluri special amenajate în vederea recuperării ulterioare a țițeiului. Aceste batale sunt amplasate pe teritoriul parcurilor de separatoare, depozitelor de tratare și depozitare a țițeiului.

Indicatorii urmăriți și prezentați centralizat în **Error! Reference source not found.** se referă la pH, umiditate, materiale volatile, conținut de cenușă, azot total, fosfor, clor, flor, carbon, hidrogen, metale dar și puteri calorice și temperatura de inflamabilitate.

Nămolurile din stațiile de epurare. Unul din posibili componenți ai batalelor de depozitare din rafinării este și nămolul rezultat din stațiile de epurare ale rafinăriilor. Probele de nămol au fost colectate la groapa de evacuare a stației, din aproximativ 8 puncte diferite din linia de apă uzată din groapa de evacuare care au fost amestecate împreună până ce formează o probă compozită. Au fost colectate pentru analiză un total de 49 de mostre (eșantionare săptămânală). Probele au fost

colectate separat pentru unii parametri astfel încât să se păstreze compoziția. Analiza unui Nămol de epurare dintr-o rafinărie din România înainte de livrare este prezentată în **Error! Reference source not found..** (Deșeu COD 050109).

O particularitate aparte o prezintă nămolurile din rafinării deversate direct, în trecut, în anumite situri.

Datele analitice rezultate din analiza probelor de nămol de epurare deversat în Lacul Peștelui, de către Rafinăria Steaua Română - Câmpina sunt prezentate centralizat în Tabelul 3.1.

3.1.1 GUDROANE ACIDE. DATE PRIVIND DEPOZITAREA ȘI COMPOZIȚIA GUDROANELOR ACIDE ÎN ZONA BUCEA – CÂMPINA

- Pentru a demonstra, o dată în plus, proveniența și diversitatea compozițională a acestor deșeuri speciale – gudroanele acide - au fost investigate gudroanele acide dintr-o zona aparte, diferită de batalul de depozitare al unei rafinării. Un exemplu este zona Bucea – Câmpina. Batalul de gudroane acide Bucea în suprafață de 6 ha a fost constituit încă din anul 1960 și este compus din 15 bataluri mai mici proiectate inițial pentru a depozita reziduuri rezultate din extracția țițeiului. Ulterior au fost depuse aici și reziduuri de la procesul de rafinare a produselor petroliere. În batalurile Bucea sunt depozitate estimativ 80.000 m³ de deșeuri (gudroane acide, reziduuri petroliere și apă acidă), iar până în prezent rafinăria Steaua Română - Câmpina nu a decontaminat aceste bataluri.
- Pe lângă conținutul de metale s-au determinat cantitatea de produs organic și anorganic, conținutul de apă, sulf și aciditatea.
- În plus s-a determinat analitic conținutul procentual al părții organice: conținutul de hidrocarburi saturate, aromatice, rășini și asfaltene (analiza SARA).
- Analiza fizico-chimică a unui gudron acid prelevat din batalul Bucea este prezentată în Tabelul 3.2.

Tabelul 3.1. Analiza nămolului de epurare deversat în Lacul Peștelui, Câmpina

Nr crt.	Parametru		U.M.	Metodă de analiză	Valoare determinată
1.	pH-ul extrasului apos		-	EPA 9045D:2004	3,9
2.	Umiditate		%	SR EN 12880:2002	53,61
3	Putere calorică	Superioară, Q _S	GJ/t	SR EN 15170:2009	23,99
		Inferioară, Q _i	GJ/t		20,75

Nr crt.	Parametru	U.M.	Metodă de analiză	Valoare determinată
4	Sulf, S'	%	SR EN 15408:2011	0,329
5	Clor, Cl'	%	SR EN ISO 10304-1:2009	0,019
6	Fluor, F'	%		<0,001
7	Carbon	%	SR EN 15407:2011	36,83
8	Hidrogen'	%		4,92
9	Azot	%		0,39
10	Mercur, Hg	mg/kg	EPA 7473:2007	0,092
11	Antimoniu, Sb	ppm	SR EN 15309:2007	<1
12	Arsen, As'	ppm		42,8
13	Cadmium, Cd'	ppm		2,7
14	Cobalt, Co'	ppm		<1
15	Crom, Cr'	ppm		19,7
16	Cupru, Cu'	ppm		5,9
17	Mangan , Mn,'	ppm	SR EN 15309:2007	<1
18	Nichel , Ni'	ppm		13,1
19	Plumb, Pb'	ppm		65,2
20	Seleniu , Se''	ppm		<1
21	Staniu, Sn'	ppm		11,1
22	Taliu, Tl'	ppm		<1
23	Telur , Te,	ppm		<1
24	Vanadiu, V'	ppm		<1
25	Zinc, Zn,	ppm		104,1
27	As+Pb+Cr+Cd+Cu+Ni	ppm		149,4
28	PCB	ppm	SR EN 15308:2008	0,078
29	Cenușă	%	EN 12879:2000	2,2
30	Materii volatile	%	SREN 15102/2011	37,2
31	Punct de inflamabilitate	°C	SR EN ISO 2719:2016	65,0

Tabelul 3.2. Analize fizico-chimice ale gudronului acid de Bucea

Caracteristici	Valori determinate
----------------	--------------------

Produs organic, % masă	58,0
Produs anorganic solid, % masă	27,0
Putere calorică, kcal/kg	4850
Apă, % masă (apa din gudron)	14
Aciditate, mg KOH/g	38,0
Sulf, % masă	2,0
Fier, % masă	0,2
Ca, % masă	0,26
Mg, ppm	400,0
Mn, ppm	11,0
Ni, ppm	48,0
Zn, ppm	123
Pb, ppm	88,0
Cu, ppm	8,8

În Tabelul 3.3. se prezintă analiza SARA a gudronului acid de Bucea care a fost efectuată conform ASTM D2007, cu un aparat IATROSCAN® MK7s FID (Detector cu ionizare flacăra), prin care s-a realizat separarea, identificarea și cuantificarea saturatelor, aromatelor, rășinilor și asfaltenelor cromatografic.

Tabelul 3.3. Analiza SARA a gudronului acid de Bucea

Hidrocarburi saturate, % masă	15 - 20
Hidrocarburi aromate, % masă	15 - 25
Rășini, % masă	35 - 50
Asfaltene, % masă	15 - 20

3.2 CONCLUZII CAPITOLUL 4 - STUDII EXPERIMENTALE PRELIMINARE PRIVIND IDENTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR REZIDII/ DEȘEURI PETROLIERE

Deși deșeurile investigate sunt destul de eterogene în ceea ce privește proveniența și apoi, corespunzător compoziția, se pot formula câteva concluzii:

- Parametrii fizico-chimici majori ai deșeurilor petroliere, importanți pentru evaluarea impactului asupra mediului și furnizarea de informații tehnice pentru selectarea metodelor de tratare adecvate au inclus pH, conductivitate electrică (CE), total solide, densitate, cererea chimică de oxigen (COD), carbon organic total (TOC), cantitatea și compoziția de hidrocarburi petroliere, compoziția elementelor, în special metalele grele, dar și elementele nutritive, cum ar fi azotul și fosforul [32].
- Analiza valorii pH-ului pentru cele trei categorii de deșeuri (șlam, nămol și gudron acid) arată că acestea sunt acide (cu valori cuprinse între 3,9 și 5,6), caracter acid intensificat prin adaosul în batalul de depozitare și a unui gudron acid.

- Deșeurile analizate conțin cantități diferite de apă, produse anorganice și parte organică-petrolieră. Partea organică - petrolieră conținută, în funcție de categoria deșeurii, vechimea lui și proveniența poate avea puteri calorice ridicate sau un conținut ridicat de volatile ceea ce le influențează temperatura de inflamabilitate.
- Atât pentru șlamul colectat de pe fundul rezervoarelor de depozitare țiței cât și pentru nămolul la intrarea în stația de epurare, puterile calorice inferioară și superioară, influențate de conținutul de parte organică petrolieră, dau informații utile în potențiala valorificare energetică ulterioară a categoriei de deșeu (ex. cazul gudronului acid de Bucea cu condiția captării gazelor acide rezultate la ardere).
- Datele rezultate în urma analizei SARA a gudronului acid de Bucea, pornind de la o valoare de cca 60% masă produs organic, evidențiază o repartiție aproape uniformă a compușilor petrolieri (hidrocarburi saturate cca 20 % masă, hidrocarburi aromatice cca 25 % masă, rășini cca 40 % masă, asfaltene cca 15 % masă) demonstrând faptul că în batalul Bucea au fost depozitate preponderent reziduuri rezultate din extracția țițeiului și mai puține gudroane acide de la rafinarea produselor petroliere cu acid sulfuric.
- Compoziția elementară a acestor deșuri petroliere cuprinde azot, sulf, potasiu, fier, cupru, calciu, magneziu, cadmiu, fosfat, crom, arsen, plumb ș.a.
- Se remarcă prezența sulfurii și clorului în cele trei deșuri, explicată prin faptul că, în fiecare deșeu analizat există o cantitate relativ ridicată a părții organice – petroliere (depozitare țiței în cazul șlamului, deversare țiței din procesele de extracție în cazul batalelor din zona Bucea).
- În analiza celor trei deșuri (șlam petroler, nămol și gudron acid Bucea) o atenție aparte a fost acordată prezenței metalelor, în anumite concentrații, aceste metale provenind fie din țițeiul inițial, fie din procesele ulterioare la care a fost supus țițeiul și produsele sale pe tot parcursul rafinării. Grupul de metale urmărit este Pb+ Cd +Cu+Cr+Ni și metaloidul As, același grup urmărit, studiat și discutat și în Capitolul 5. Concentrația acestor metale însumează 53,2 mg/kg în șlamul de rezervoare, 149,4 mg/kg în nămolul de epurare deversat în Lacul Peștelui, 43,9 pentru nămolul de epurare din rafinărie și peste 145 mg/kg în cazul gudronului acid de Bucea.
- Legat de acest studiu preliminar al metalelor grele și al valorilor concentrațiilor obținute se poate afirma că sunt mult inferioare intervalului tipic de concentrații, raportat de Institutul American de Petrol (API) [14]. Cercetări mai recente, arată că concentrația mare de metale în nămolul de

petrol din rafinării a fost raportată ca fiind pentru Cu (500 mg/kg), Cr (480 mg/kg), Ni (480 mg/kg) și Pb (565 mg/kg) și pentru Zn (1 299 mg/kg).

Capitolul 4. STUDIUL EXPERIMENTAL 2 - ANALIZA, EVALUAREA ȘI STABILIZAREA GUDROANELOR ACIDE DINTR-UN BATAL DE DEPOZITARE

Așa cum s-a prezentat în *Capitolul 2 - Stadiul cunoașterii privind identificarea, caracterizarea și tratarea deșeurilor și reziduurilor din industria de prelucrare a petrolului*, alegerea unei tehnologii de remediere/stabilizare/eliminare a gudroanelor acide este o activitate complexă care presupune luarea în considerare a numeroși factori: tipul și proprietățile contaminanților prezenți, cantitatea lor, dinamica poluanților, caracteristicile hidrogeologice ale solului, factorii climatici.

Dintre tehnicile de remediere identificate, descrise și analizate în capitolul de literatură, în prezenta teză, s-a ales și aplicat o metodă rapidă, prietenoasă cu natura și rentabilă și anume tehnologia de Stabilizare-Încapsulare (S/Î) care constă în alterarea fizică a deșeurilor prin care se restricționează eliberarea de apă și contaminanți și/sau accesul apei la substanțele contaminante.

4.1 SCOPUL STUDIULUI EXPERIMENTAL 2: STUDIUL DE LABORATOR ÎN VEDEREA STABILIRII REȚETEI OPTIME PENTRU STABILIZAREA GUDRONULUI ACID

Prezentul studiu experimental are ca scop găsirea rețetei optime pentru stabilizarea gudronului acid pentru o anumită zonă și anume amplasamentul zona Batal GA, aparținând unei rafinării din județul Prahova

Studiul de laborator în scopul stabilirii rețetei optime pentru stabilizarea gudronului acid din Batalul GA se efectuează în conformitate cu Ordinul 95 din 12.02.2005.

4.2 PROCEDURA EXPERIMENTALĂ

Obiectivele urmărite în prezenta teză, în vederea tratării gudroanelor acide prin imobilizare, au inclus:

- tipul deșeurii/gudronului
- specificațiile produsului
- emisiile în aer de compuși organici volatili - COV, praf și mirosuri
- controlul procesului
- utilizarea lianților corespunzători pentru a atenua efectul reacțiilor adverse (de exemplu, ciment rezistent la acțiunea sulfatilor)
- evaluarea potențialului de inversare a contaminanților ținând cont de condițiile de eliminare finală.

Obiectivele generale ale cercetării complexe din teză sunt prezentate în **Error! Reference source not found.** și s-au materializat prin:

- **Prelevarea probelor de gudron acid din Batalul GA** și caracterizarea acestora urmărind următorii indicatori: pH, THP, conținut de metale, cianuri, cloruri, DOC, Sulfati
- **Identificare și stabilirea indicatorilor** pentru levigatul gudronului stabilizat: pH-ul, TPH, conținutul de cloruri, sulfati, TDS, TOC, DOC, conținut de metale, cianuri
- **Identificarea, testarea și stabilirea rețetei optime pentru stabilizarea gudronului acid** din Batalul GA
- **Caracterizarea levigatului gudronului stabilizat** și încadrarea în prevederile Ordinului 95 din 12 februarie 2005
- **Valorificarea cercetărilor de laborator la tratarea gudroanelor acide** prin propunerea de soluții tehnice alternative aplicate la scară macro pentru tratarea gudroanelor acide in situ care să reducă impactul gudroanelor acide asupra factorilor de mediu
- **Estimarea costurilor** pe tona de deșeu tratat, materiale utilizate, consumuri specifice.

Cercetarea se referă la o compoziție și procedeu pentru stabilizarea fizică și chimică, *in situ*, a gudronului acid din batale și a solului contaminat de gudronul acid, prin procese de neutralizare, stabilizare și încapsulare.

Compoziția și procedeul se aplică în special gudronului acid cu TPH sub 200.000 mg/kg și cu valori ale indicatorului DOC mai mici de 1000 mg/kg s.u, care nu are o compoziție uniformă. Valorile pH, THP, metale grele, TOC, DOC, sulfati pot varia din metru în metru, atât pe lungime, cât și pe adâncime.

4.2.1 ETAPE DE CERCETARE LA NIVEL DE LABORATOR

1) Prelevarea, pregătirea și codificarea probelor de gudron acid din Batalul GA

Prelevarea probelor s-a efectuat *după Procedura specifică PSL 15 I*

Ed. 2; Rev.0 / sept. 2019 - EUROTOTAL. Această procedură este aplicabilă atât în cazul prelevării de probe de gudron acid netratat, gudron neutralizat sau gudron stabilizat.

4.2.1.1 APARATURA

Aparatura utilizată pentru prelevarea probelor de gudroane acide a constat din:

- Set de forare și prelevare gudron acid - Eijkelkamp Agrisearch Equipment, Olanda
- Sonda geotehnică Edelman (burghiu) - Eijkelkamp Agrisearch Equipment, Olanda
- Burghiu baionetă - Rrelevator Turba - Eijkelkamp Agrisearch Equipment, Olanda
- Mistrie
- Recipient pentru prelevare
- Spatulă metalică.

Tabelul 4.1.

Indicator	L/S = 10 l/kg (mg/kg s. u.)
As	25
Cd	5
Cr total	70
Cu	100
Pb	50
Ni	40
Ba	300
Zn	200
Mo	30
Sb	5
Se	7
DOC	1000
Cloruri	25 000
Sulfăți	50 000
TDS	100 000

Indicator	L/S = 10 l/kg (mg/kg s. u.)
TOC	5%
pH	Minimum 6

Prelevarea probelor:

- Probele s-au colectat din punctele de prelevare de gudron acid de la 5 cm, respectiv 30 cm și în conformitate cu Coordonatele STEREO 70 ale punctelor de prelevare (Figura 4.1 și ANEXA 1- Plan de amplasament cu punctele de prelevare).



Figura 4.1. Planul amplasamentului cu localizarea forajelor și punctelor de prelevare probe de gudron acid

4.2.1.2 FORAJE EFECTUATE PENTRU PRELEVAREA PROBELOR

Pentru întreg amplasamenul adâncimea de prelevare a fost de la cca. 5 cm până la 30 cm. Poziția forajelor este indicată pe planul de situație pentru batalul cu gudronul acid cercetat și ulterior tratat (Figura 4.1).

Stabilirea punctelor de prelevare a probelor de gudron acid pentru identificarea tipurilor de poluanți și încadrarea în tip de deșeu s-a realizat conform legislației românești în vigoare (Ordinul nr. 95/2005).

Având în vedere suprafața amplasamentului s-au ales un număr de 82 de puncte de prelevare pentru cele 2 adâncimi (5, respectiv 30 de cm) ce corespunde necesității unei caracterizări complete pentru gudronului acid de pe amplasament, în total 164 de probe de deșeu gudron acid, din care, în final pentru analiza levigatului, s-au realizat 39 de probe medii stabilizate.

4.2.1.3 PREGĂTIREA PROBELOR PENTRU EFECTUAREA ANALIZELOR

În cazul probelor de suprafață a gudronului acid acesta a fost colectat direct, utilizând un dispozitiv manual și anume o scafă din plastic, o lopețică sau o mistrie, iar în cazul recoltării probelor de gudron acid de la adâncimea de 5-30 cm s-au utilizat sonde de prelevare - burghiul baionetă.

Prelevarea probelor de gudron acid s-a efectuat în vase care trebuie să protejeze compoziția probei de pierderile prin evaporare, oxidări fotochimice sau impurificări cu substanțe străine.

Probele de gudron acid s-au recoltat în casonete pe care s-au notat adâncimea de prelevare și numărul probei (Figura 4.23).

4.2.1.4 CARACTERISTICILE ÎNIIIALE ALE GUDRONULUI ACID SUPUS STUDIULUI

Pentru gudronul acid prelevat de la adâncimile de 5 și 30 cm și care va fi supus studiului au fost identificate următoarele informații inițiale:

- Date referitoare la procesul care generează deșeurile respectiv: Rafinarea produselor petroliere cu acid sulfuric care a generat gudron acid
 - Clasificare conform HG 856/2002, Cod: 050107* Denumire: gudroane acide
 - Clasificare după sursă: Deșeu istoric (nu se generează în prezent; provine din procese /activități din trecut)
 - Origine: Batalul GA
 - Consistență: fermă spre rigidă
 - Culoare: Maro spre maro deschis
 - Miros: tipic de gudroane acide, asociat cu cel al reziduurilor petroliere.
- Compoziția chimică medie a gudronului acid supus studiului este prezentată în Tabelul 4.2.



Figura 4.2. Probe de gudron acid de la 5 și 30cm

Tabelul 4.2. Date privind compoziția medie a gudronului acid supus studiului

Parametru	UM	Valoare obținută
Umiditate	%	18,2-26
Substanță uscată	%	81,6-74
pH	Unități pH	2-5
TPH (C10-C40)	mg/kg	50000-300000
DOC	mg/kg	300-3000

4.2.1.5 ADITIVI FOLOSIȚI PENTRU STABILIZAREA/ ÎNCAPSULAREA GUDRONULUI ACID

Pe baza datelor de literatură, a consultării brevetelor de invenție publicate [US 20140249346, US5700107, US20140249346, EP0655493, US5049256, GB1501572, US20140249346, US5700107, US20140249346, US5700107, EP1868747 EP1868747, US2012253094, US5049256, GB1097565, GB150157], pentru tratarea prin metoda de S/Î aleasă și aplicată gudroanelor acide, în prezenta teză, au fost

folosite ca aditivi și materiale de adaos următoarele substanțe: ciment, nisip, oxid de calciu, hidroxid de sodiu, bentonită, emulgator, aditivi de întărire, absorbant și metasilicat de sodiu. Restul până la 100% este reprezentat de gudronul acid supus stabilizării.

Compoziția pentru neutralizarea, stabilizarea și încapsularea gudronului acid cu valori TPH sub 200.000 mg/kg și DOC sub 1000 mg/kg s.u., conform cercetării, cuprinde în procente masă, următorii componenți:

- ciment 3-20%
- nisip: 2-5%
- oxid de calciu: 3-8%
- hidroxid de sodiu 1% - 10%
- bentonită: 1-2,8%
- emulgator: 1-2%
- aditivi de întărire 1%
- absorbant 1% - 5%
- restul până la 100% este reprezentat de gudronul acid supus stabilizării

S-a utilizat și adăugat metasilicat de sodiu în proporții variind de la 0,3 la 0,8%.

Așa cum s-a argumentat în partea de literatură performanța finală a aplicării tehnologiei S/Î este dată de calitatea și proprietățile intrinseci ale aditivilor și lianților incluși în rețetele de tratare.

Proba de gudron proaspăt pregătită este omogenizată și i se adaugă lianți pentru stabilizarea-încapsularea gudronului acid. După finalizarea tratamentului în laborator, gudronul stabilizat se prezintă sub formă de bloc compactat, iar valorile poluanților identificați în levigatul acestuia se încadrează în valorile maxime admise conform Ordinului 95/2005.

Prin procesarea și verificarea finală s-a constatat obținerea unui material stabilizat și încapsulat, cu permeabilitate redusă, levigabilitate scăzută și rezistență moderată spre înaltă, care îndeplinește toate restricțiile impuse de Ordinul 95/2005.

Contaminanții odată imobilizați în matrice nu migrează atâta timp cât se menține integritatea matricei. Pentru a asigura acest lucru, levigatul rezultat a fost analizat pentru a monitoriza orice migrare a contaminanților.

4.2.1.6 FORMULAREA REȚETELOR DE TRATAMENT S/Î

Date fiind valorile ridicate peste limitele legale ale indicatorilor menționați au fost formulate, pregătite și testate mai multe rețete, dintre care în final s-au reținut 3

rețete (Tabelul 4.2). După fiecare rețetă, probele omogenizate de gudron acid au fost amestecate și testate.

Probele au fost testate pentru procesul de solidificare și întărire în funcție de timp prin examinare vizuală și prin teste cu penetrometrul portabil. Procesul de testare a fost oprit pentru rețetele care nu prezentau rezultate bune. Ca un rezultat al testelor anterioare, în testele ulterioare aditivii au fost uscați și amestecați.

În funcție de valoarea THP-ului, pH-ului și a concentrațiilor metalelor, se va aplica una dintre rețetele din Tabelul 4.3.

Cele 3 rețete formulate se remarcă prin:

- concentrații constante de aditivi de întărire, absorbant și hidroxid de sodiu (cca 1% fiecare)
- cantități variabile de emulgator, sintetizat (1; 3,5 respectiv 4%)
- creșterea concentrației de ciment (de la 3% la rețeta 1 la 8% la rețeta 3)
- oxidul de calciu adăugat variază de la concentrația de 8% în cazul primei rețete la 7% în formula rețetei 3
- creșterea concentrației de bentonită (de la 1% - rețeta 1 la 2,8% la rețeta 3)
- se remarcă o creștere relativ constantă pentru metasilicatul de sodiu (0,30%, 0,50% respectiv 0,80% - rețeta 3).

Tabelul 4.3. Rețetele reprezentative de tratare a gudronului acid testat

Ingredient	Rețeta 1	Rețeta 2	Rețeta 3
Metasilicat de sodiu	0,30%	0,50%	0,80%
Dezemulsionant	1%	3,5%	4,0%
Oxid de calciu	8%	3,00%	7,00%
Oxid de magneziu	0,1%	0,2%	0,3%
Bentonită	1%	2%	2,8%
Nisip	2%	5%	3%
Ciment	3%	5%	8%
Aditivi de întărire	1%	1%	1%
Absorbant	1%	1%	1%
Hidroxid de sodiu	1%	1%	1%

Pentru gudroanele acide cu valori mari ale pH și valori mici ale THP, se aplică rețeta 1. Pentru gudroane cu valori mici ale pH și valori mari ale THP se utilizează rețeta 3. Pentru gudroanele cu valori medii ale TPH-ului, rețeta 2 a dat cele mai bune rezultate.

S-a constatat că eficiența rețetei utilizate este influențată nu numai de valorile THP și pH, ci și de ceilalți indicatori, inclusiv concentrațiile diverselor metale din gudronul inițial. De aceea, în cazul în care aplicarea rețetei alese nu a condus la scăderea concentrațiilor sub limitele prevăzute în Ordinul 95/2005, se recurge la una dintre celelalte două rețete. În cazul în care nici cea de-a doua rețetă nu dă rezultatele scontate, se utilizează cea de-a treia rețetă. Rezultate parțiale ale cercetărilor efectuate au condus la obținerea a 2 brevete, unul internațional și altul național [177], [178].

După aplicarea rețetelor conform invențiilor s-a constatat o scădere semnificativă a parametrilor și încadrarea în normele prevăzute de Ordinul nr. 95/2005.

4.2.2 ANALIZE GUDROANE ACIDE ȘI LEVIGAT. REZULTATE EXPERIMENTALE

Pentru probele de gudronul acid depozitat/tratat și levigat au fost determinate valorile pH-ului, conținutul de THP (Total Hidrocarburi din Petrol), metale (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb), cianuri, DOC, Sulfati, Cloruri care ulterior au fost comparate cu valorile stabilite prin Ordinul 95/2005.

Valorile pH-ului pentru Gudronul acid netratat și Levigat sunt prezentate în teză detaliat.

În **Error! Reference source not found.** se prezintă centralizat conținutul de THP din gudronul acid netratat, pentru cele 41 puncte de prelevare de la adâncimile de 5, respectiv 30 cm.

Adâncimile de la care s-au prelevat probele (5 cm, respectiv 30 cm de la suprafață) au avut în vedere două criterii:

- prelevarea probelor de gudroane acide de la suprafața batalului studiat (5 cm) care dau informații asupra nivelului de contaminați petrolieri și metale, gudroane ce ar avea un impact direct și rapid asupra mediului;
- colectarea de probe de la adâncimea de 30 cm care dau, pe de-o parte informații generale despre propagarea/percolarea descendentă a contaminanților, iar pe de altă parte despre posibila atenuare a concentrațiilor și reducerea pericolului de eliminare în aer a emisiilor din gudroanele acide ale batalului GA.

Pentru 38 de puncte de prelevare, după 24 de ore, s-a constatat că pentru valori inițiale ale indicatorului THP sub valoarea de 200.000 mg/kg s.u., valoarea THP-ului din levigatul stabilizat este sub 2000 mg/kg.

4.2.3 DISCUTAREA REZULTATELOR STUDIULUI EXPERIMENTAL 2

Datele experimentale obținute au fost analizate, evaluate și apoi validate. Probele prelevate și analizate de pe amplasamentul Batalului GA, aparținând unei rafinării din România, au confirmat compoziția neomogenă a gudronului acid depozitat, valorile principalilor indicatori considerați și analizați variind astfel:

- pH-ul cuprins între 0,20 și 5,28
- THP cuprins între 48 333 și 477 062 mg/kg s.u.
- Conținut metale:
 - Plumb între 42 și 2235 mg/kg s.u.
 - Cadmiu între 1 și 126 mg/kg s.u.
 - Cupru între 2,6 și 789 mg/kg s.u.
 - Crom total între 3 și 452 mg/kg s.u.
 - Nichel între 2 și 859 mg/kg s.u.
- Arsen între 1,4 și 589 mg/kg s.u.
- Conținut de cianuri cu valori cuprinse între 0,013 și 0,380 mg/kg s.u.
- Conținutul de cloruri între 9,08 și 844 mg/kg
- Conținutul de sulfați între 54,01 și 618,9 mg/kg
- DOC între 108 și 2047 (cu 3 valori peste 1000 mg/kg).

Față de aceste valori obținute a trebuit să se formuleze mai multe rețete de aditivi din care s-au reținut și aplicat un număr de 3, pentru stabilizarea gudronului acid, incluzând următoarele operații:

- Neutralizarea Gudronului Acid obținând valori ale pH-ului cuprinse între 8,7-10,0.
- Stabilizarea pH-ului.
- Identificarea rețetei optime de stabilizare a deșeurilor pentru fiecare probă, în care s-au folosit ingredientele precizate anterior.

Variația valorilor pH-ului din gudronul acid netratat, ca și concentrațiile de TPH, metale (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni și As) și cianuri au fost prezentate în Figura 4.3 - Figura 4.10.

În Figura 4.3. se prezintă variația pH-ului gudronului acid, pentru probele prelevate pentru probele prelevate de la adâncimea de 5, respectiv de la 30 cm. Din Figura 4.3. se poate observa un număr de 6 mostre care au un pH peste 4 (pentru ambele adâncimi probele 18, 19 și 20), în timp ce majoritatea mostrelor au un caracter puternic acid, cu pH sub 2.

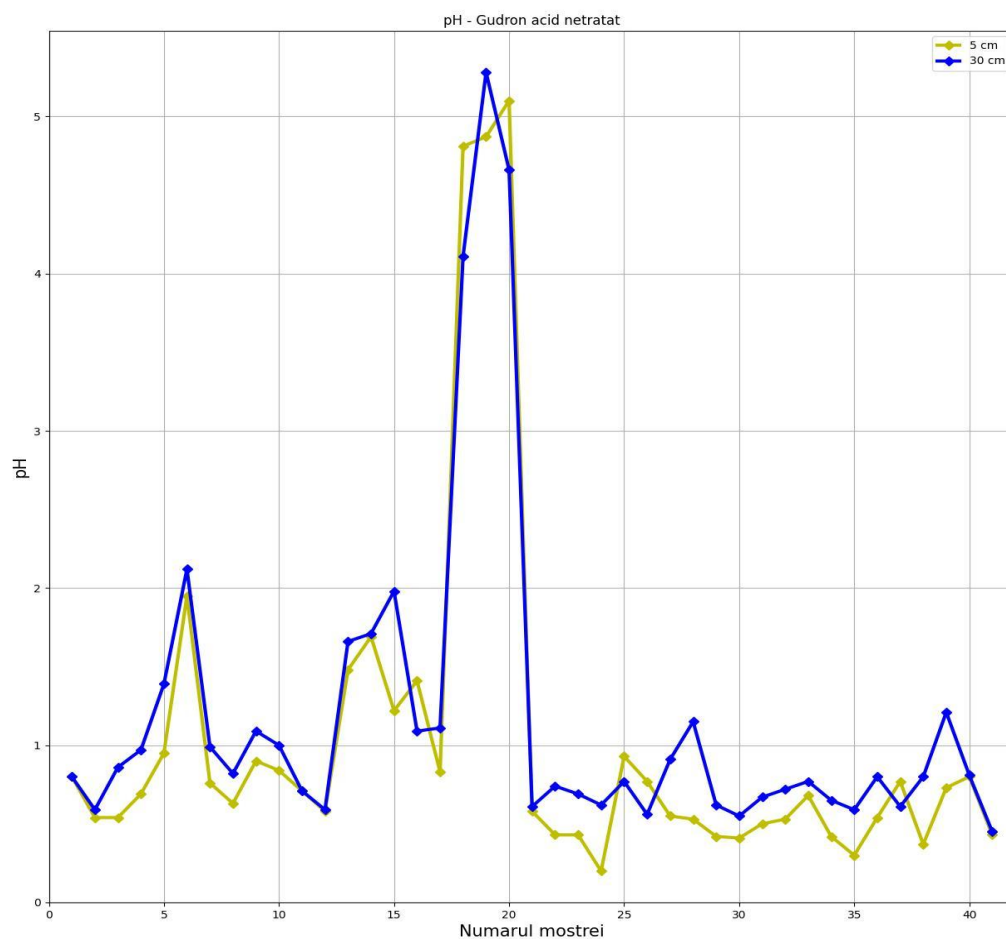


Figura 4.3. Valorile pH-ului gudronului acid pentru probele prelevate

Variația concentrațiilor de THP din gudronul acid netratat, pentru probele prelevate de la adâncimea de 5, respectiv de la 30 cm, este prezentată în Figura 4.4. Se poate remarca faptul că valoarea THP-ului variază între 48 333 și 477 062 mg/kg s.u., cu valori maxime pentru adâncimile de 5, respectiv 30 cm pentru probele 22, respectiv 23.

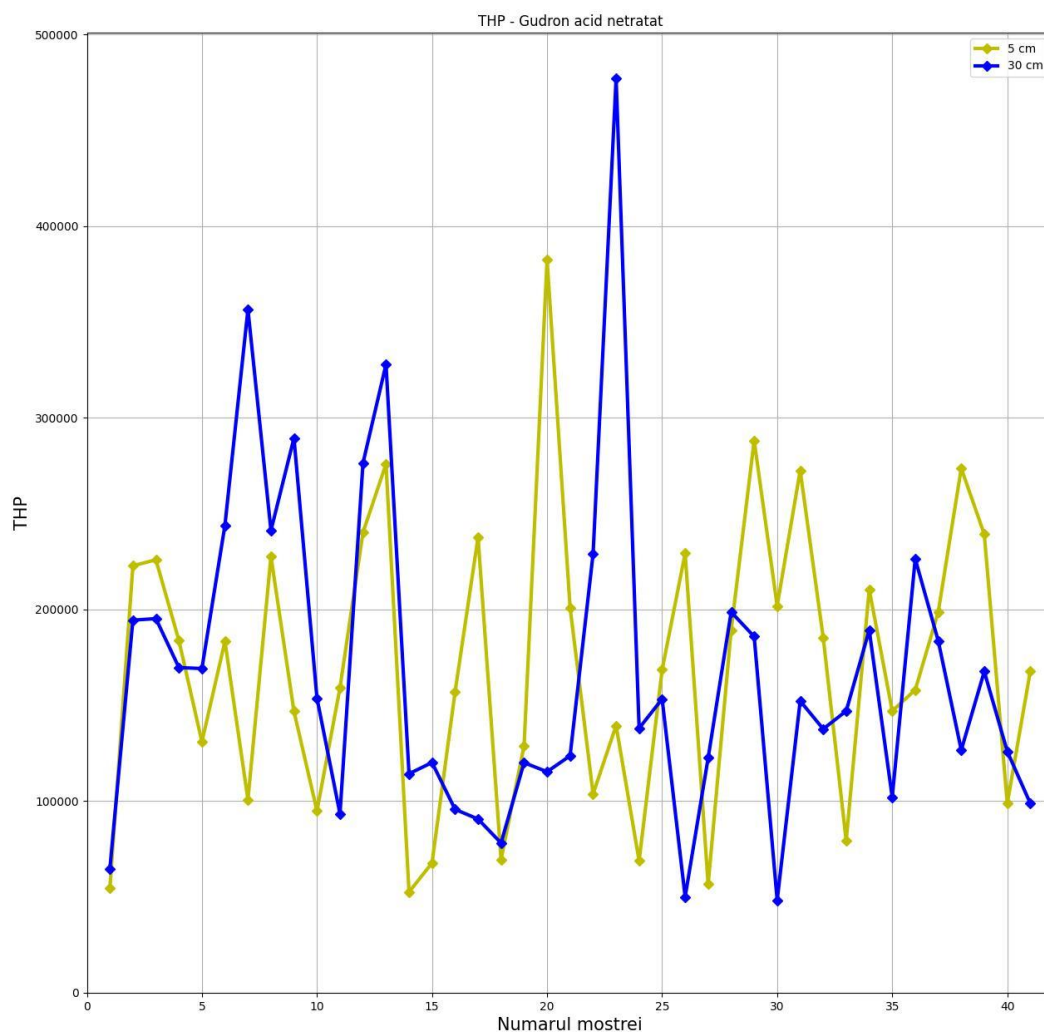


Figura 4.4. Conținutul de THP din gudronul acid netratat pentru probele prelevate

Variația concentrației de plumb din gudronul acid, pentru probele prelevate este prezentată în Figura 4.5. Se observă că majoritatea mostrelor au până la 1000 mg/kg de plumb, 4 dintre ele având valori superioare, mostre prelevate din punctele 4, 7 și 36.

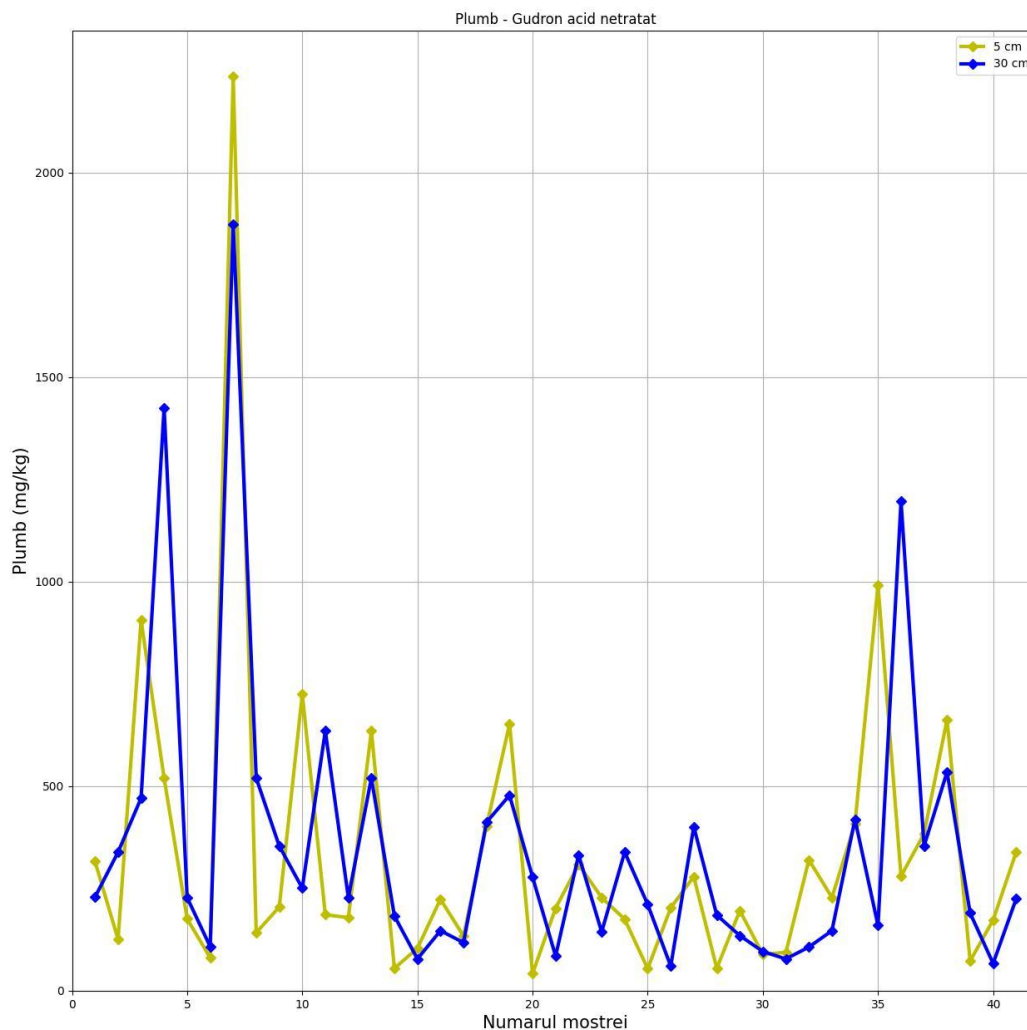


Figura 4.5. Concentrațiile de plumb din gudronul acid pentru probele prelevate

Variația concentrației de cadmiu din gudronul acid, pentru probele prelevate este prezentată în Figura 4.6. Se observă faptul că majoritatea probelor au concentrații de cadmiu de până la 60 mg/kg, doar 3 dintre ele având valori mai mari. Punctul de prelevare 35 pare un punct critic cu valori maxime ale conținutului de Cd, 104 pentru adâncimea de 5 cm, respectiv 126 mg/kg, corespunzător adâncimii de 30 cm.

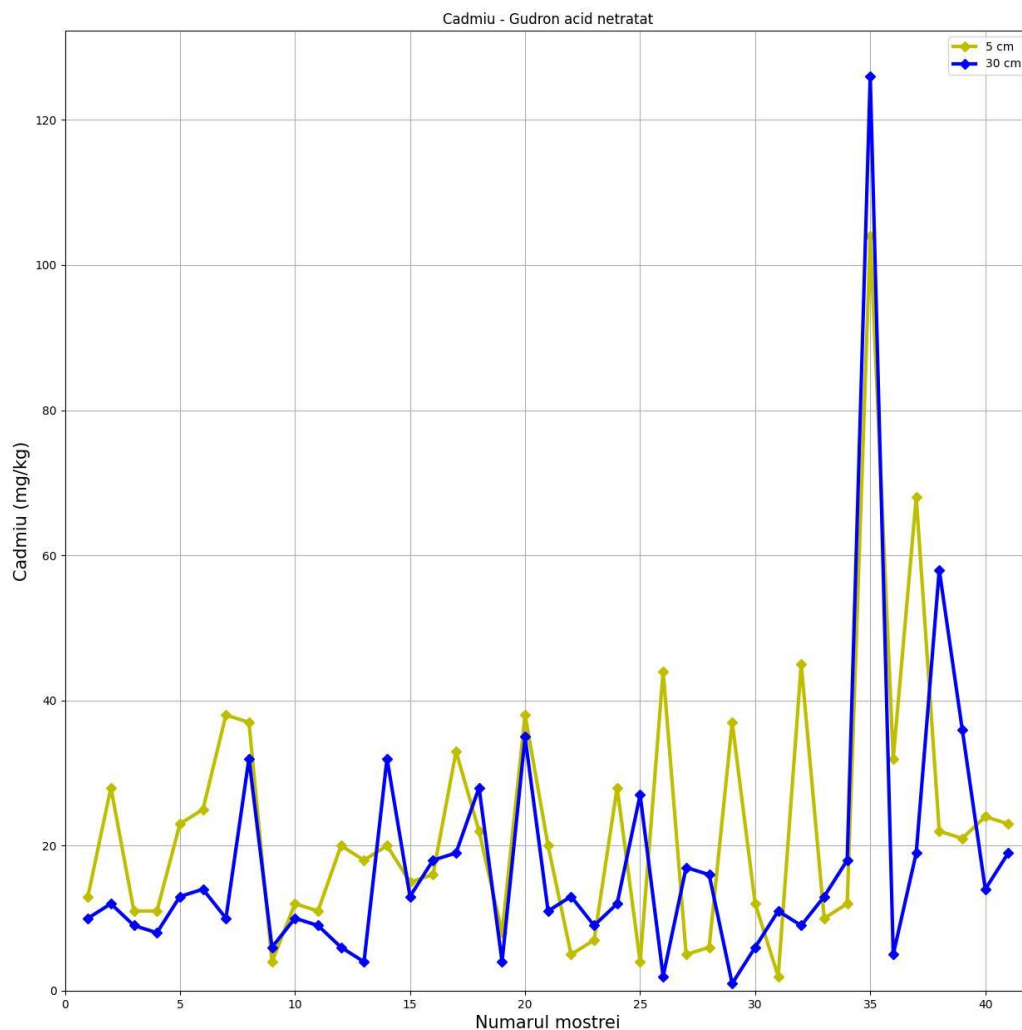


Figura 4.6. Concentrațiile de cadmiu din gudronul acid pentru probele prelevate

Reprezentarea grafică a concentrației de cupru din gudronul acid, pentru probele prelevate este prezentată în Figura 4.7, din care rezultă că mostrele corespunzând punctului de prelevare 38, pentru ambele adâncimi, au concentrații mult mai mari de cupru, de peste 500 mg/kg. Restul probelor au concentrații de cupru de până în 100 mg/kg. Concentrații superioare valorii majoritare de 100 mg/kg se mai înregistrează în cazul probei 20.

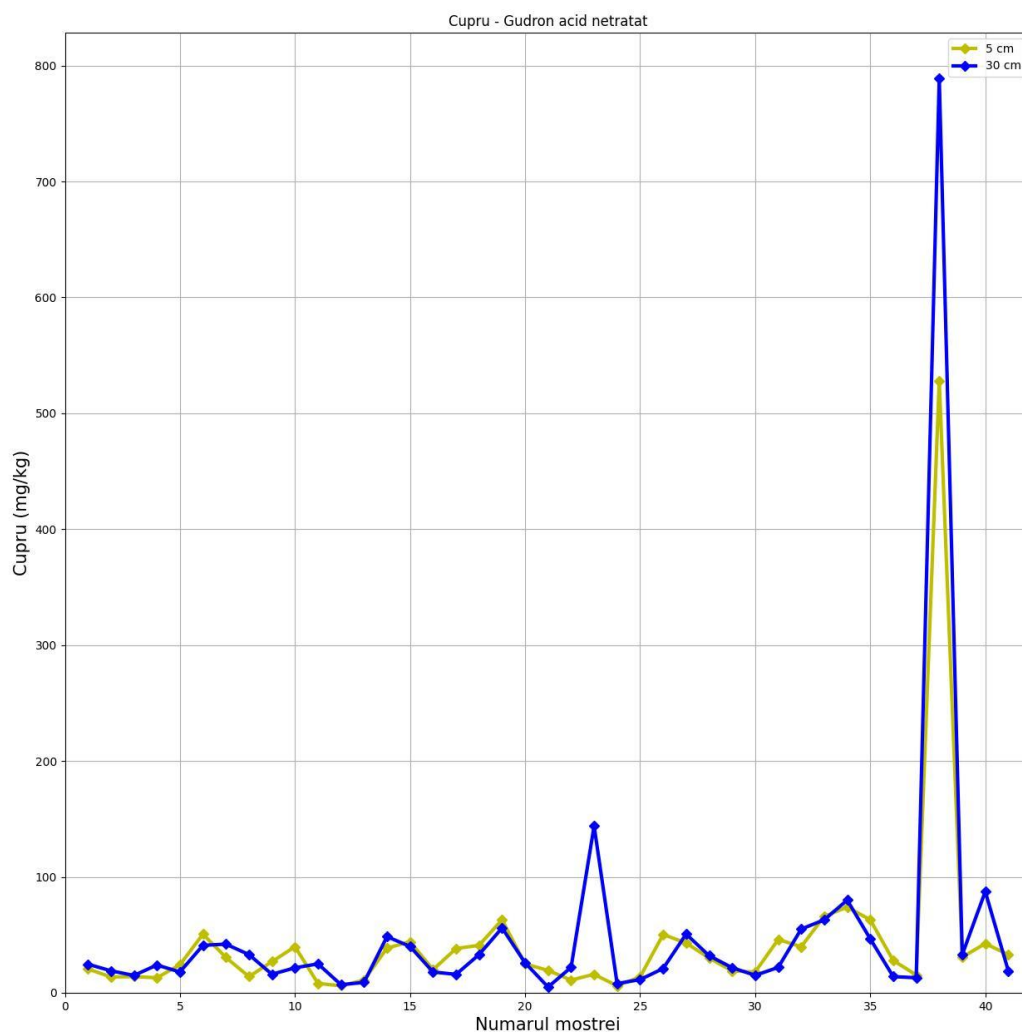


Figura 4.7. Concentrațiile de cupru din gudronul acid pentru probele prelevate

Reprezentarea grafică a concentrației de crom din gudronul acid, pentru probele prelevate este prezentată în Figura 4.8. Ca și în cazul cuprului, pentru punctul de prelevare 38, se constată valori foarte mari ale concentrațiilor de Cr (peste 330).

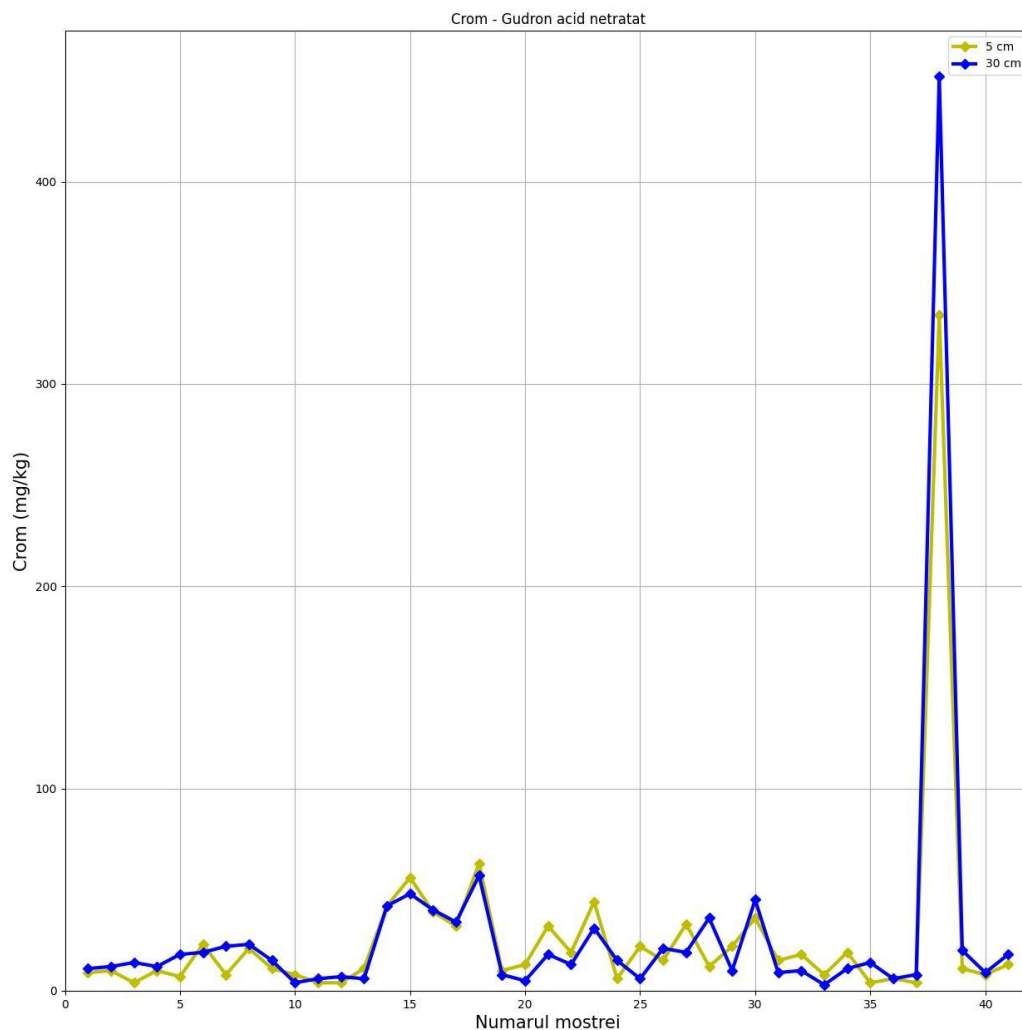


Figura 4.8. Concentrațiile de crom din gudronul acid pentru probele prelevate

Reprezentarea grafică a concentrației de nichel din gudronul acid, pentru probele prelevate este prezentată în Figura 4.9. Și în acest caz, pentru punctul de prelevare 38, se constată o valoare foarte mare a conținutului de Ni, atât pentru adâncimea de 5 cât și pentru 30 cm. Restul mostrelor prezintă concentrații de nichel mult sub 200 mg/kg.

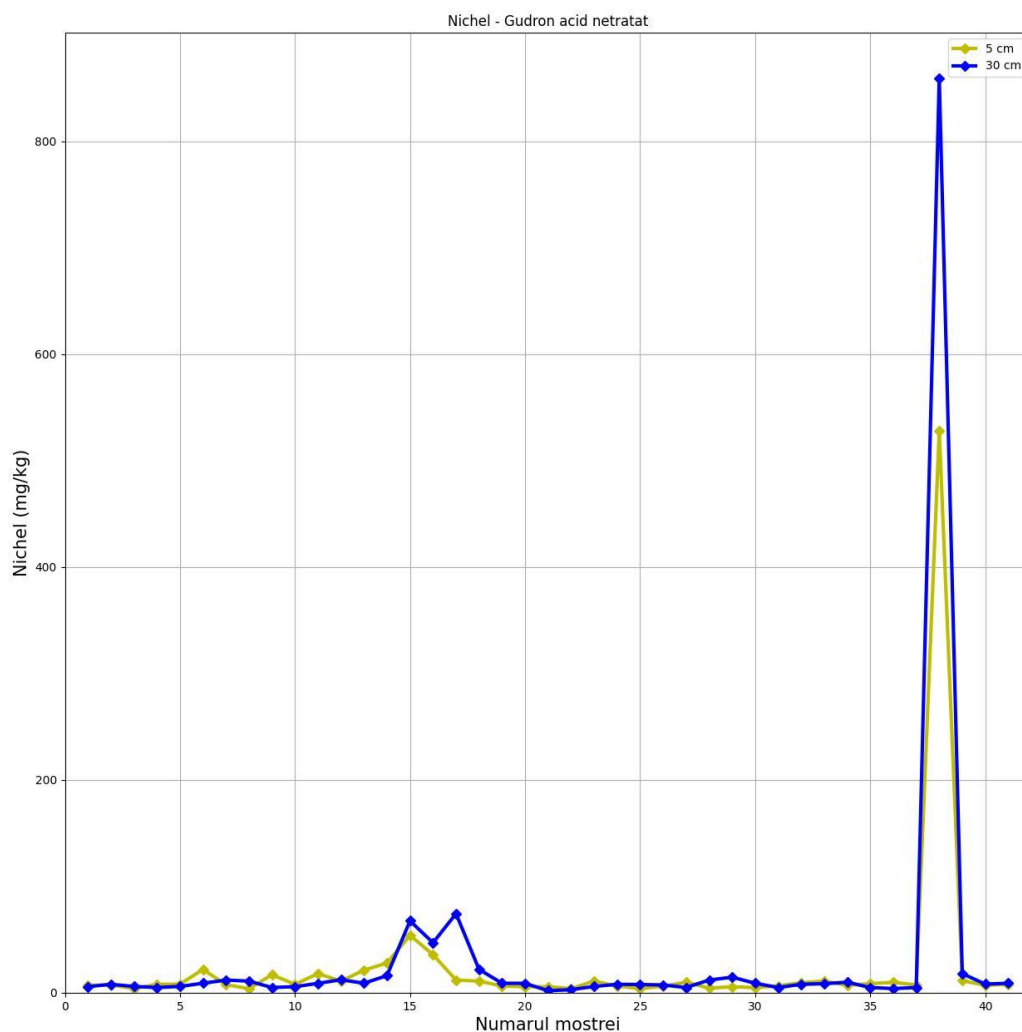


Figura 4.9. Concentrațiile de nichel din gudronul acid pentru probele prelevate

Cantitățile de arsen (mg/kg) din mostrele de gudron acid prelevate sunt date în Figura 4.10. Datele din Figura 4.10 arată faptul că arsenul înregistrează concentrații într-o plajă largă de valori (de la 1,4 la 589 mg/kg) și cu valori superioare concentrației de 100 mg/kg pentru punctele de prelevare de la 25 la 41.

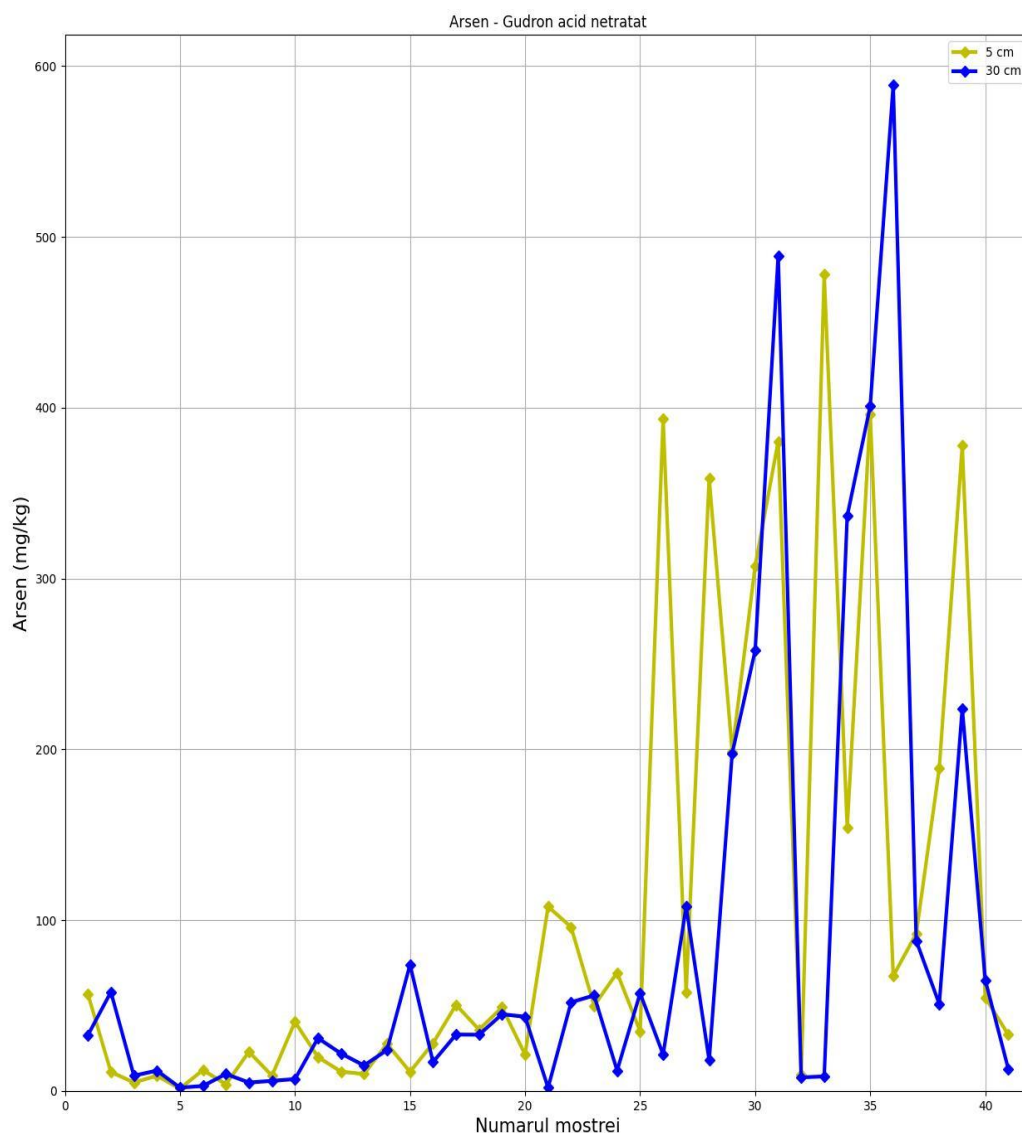


Figura 4.10. Concentrațiile de arsen din mostrele prelevate de gudron acid netratat

Reprezentarea grafică a concentrației de cianuri din gudronul acid, pentru probele prelevate de la adâncimile de 5 cm și respectiv 30 cm este prezentată în Figura 4.11. Din graficul prezentat se pot remarca două valori extreme prezente în aceste mostre, ambele având valori de peste 0,25 mg/kg (punctul 14 de prelevare, pentru ambele adâncimi).

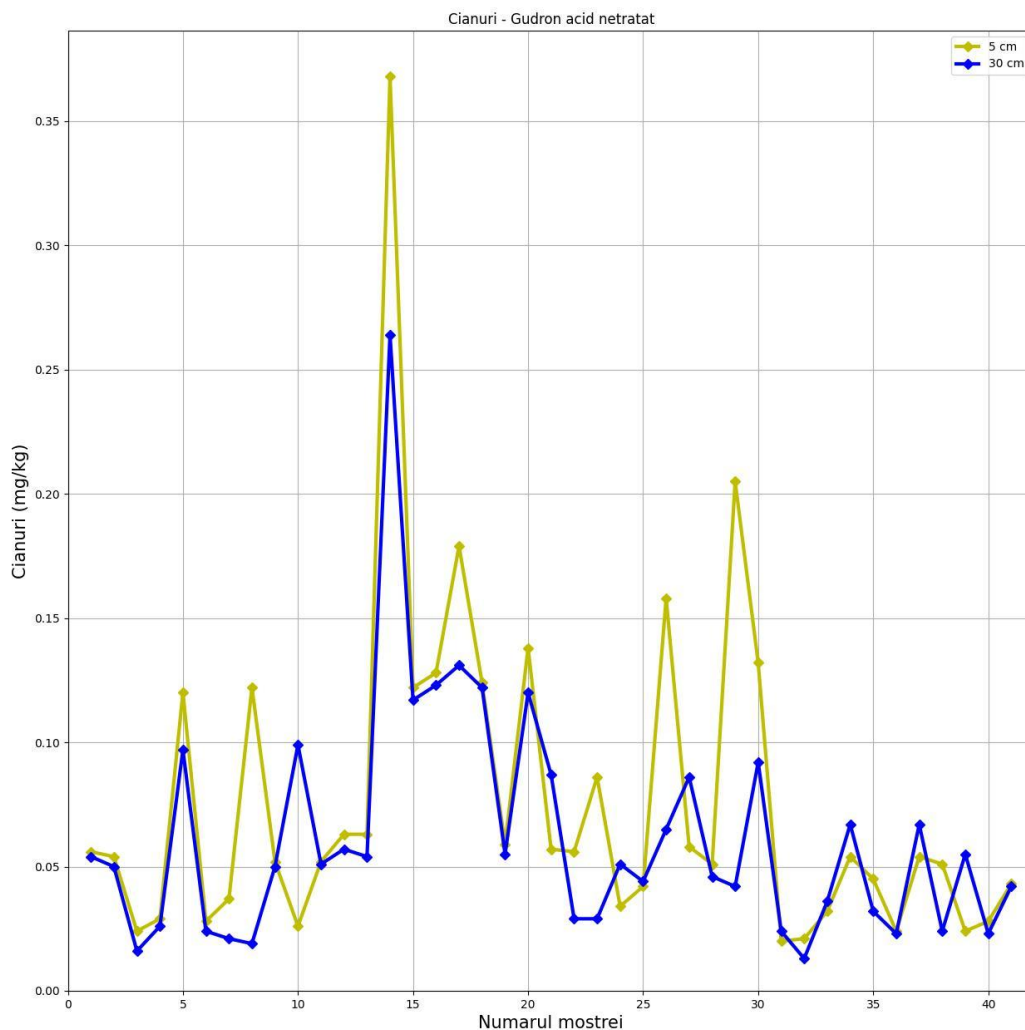


Figura 4.11. Concentrațiile de cianuri din gudronul acid pentru probele prelevate

Din cele 82 de probe prelevate s-au realizat 39 de probe medii stabilizate și s-au efectuat determinări din levigatul probei stabilizate la o zi (24 ore), conform procedurii.

Valorile pH-ului din levigat, ca și concentrațiile de TPH, metale (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, As) și cianuri sunt prezentate în Figura 4.12 - Figura 4.21.

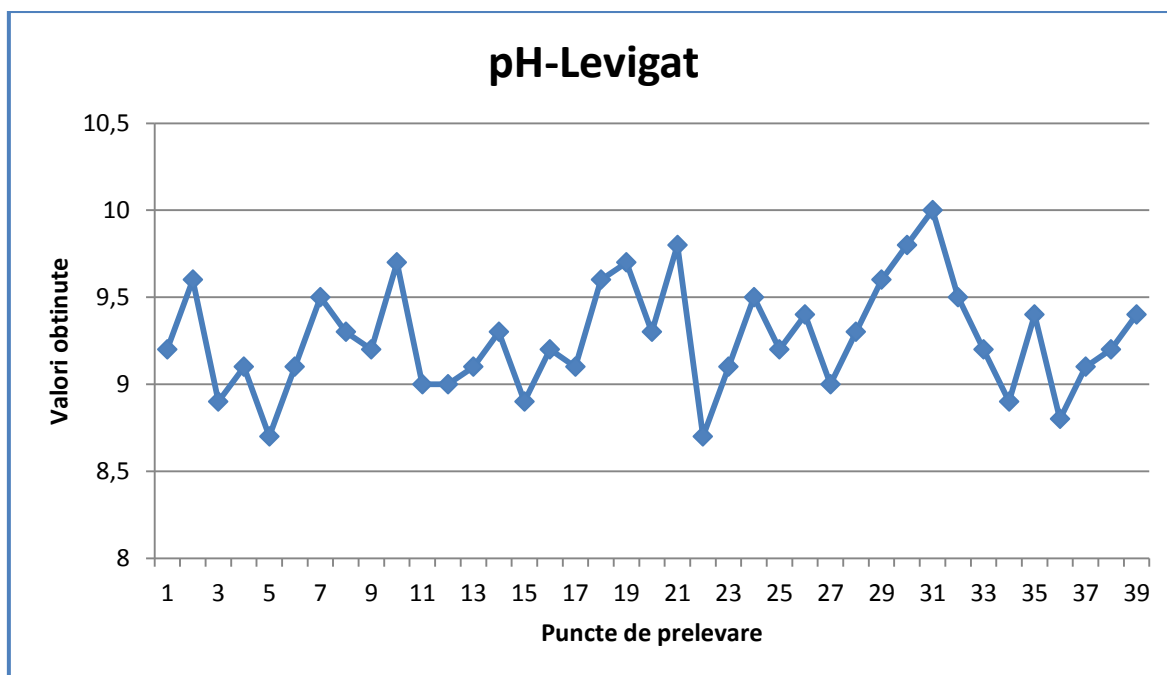


Figura 4.12. Valorile pH-ului din levigat

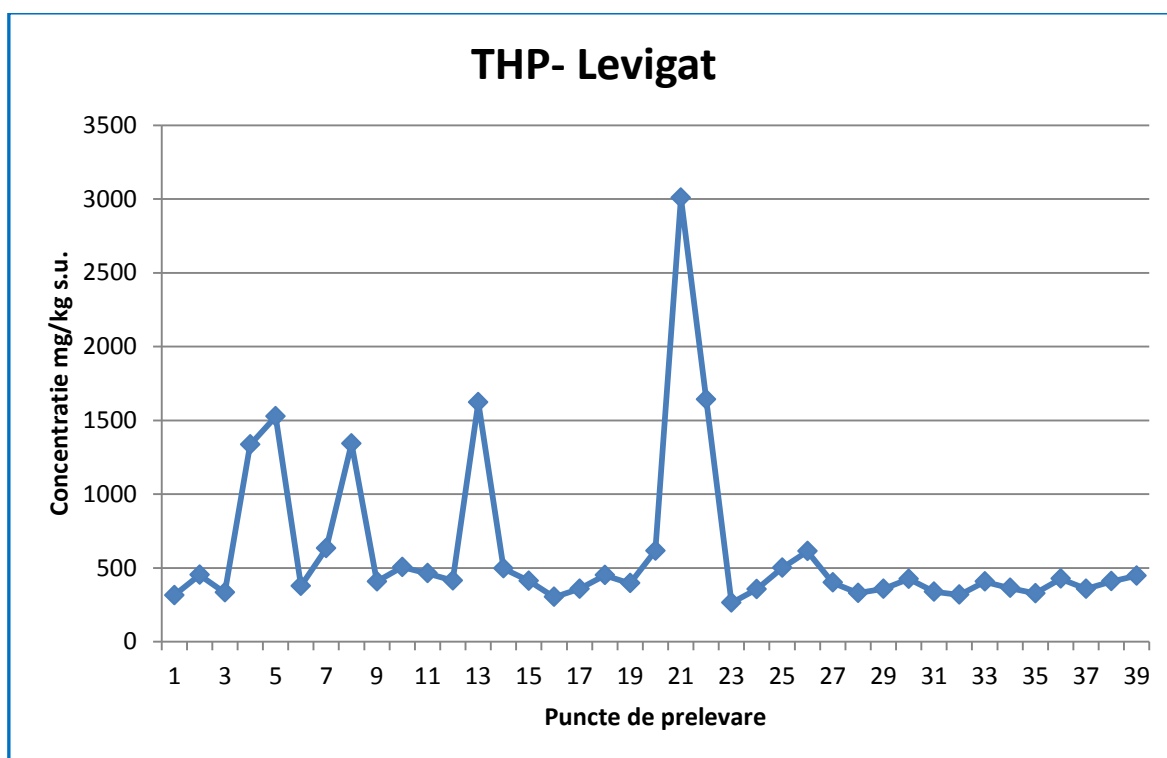


Figura 4.13. Conținutul de Total Hidrocarburi Petroliere din levigat

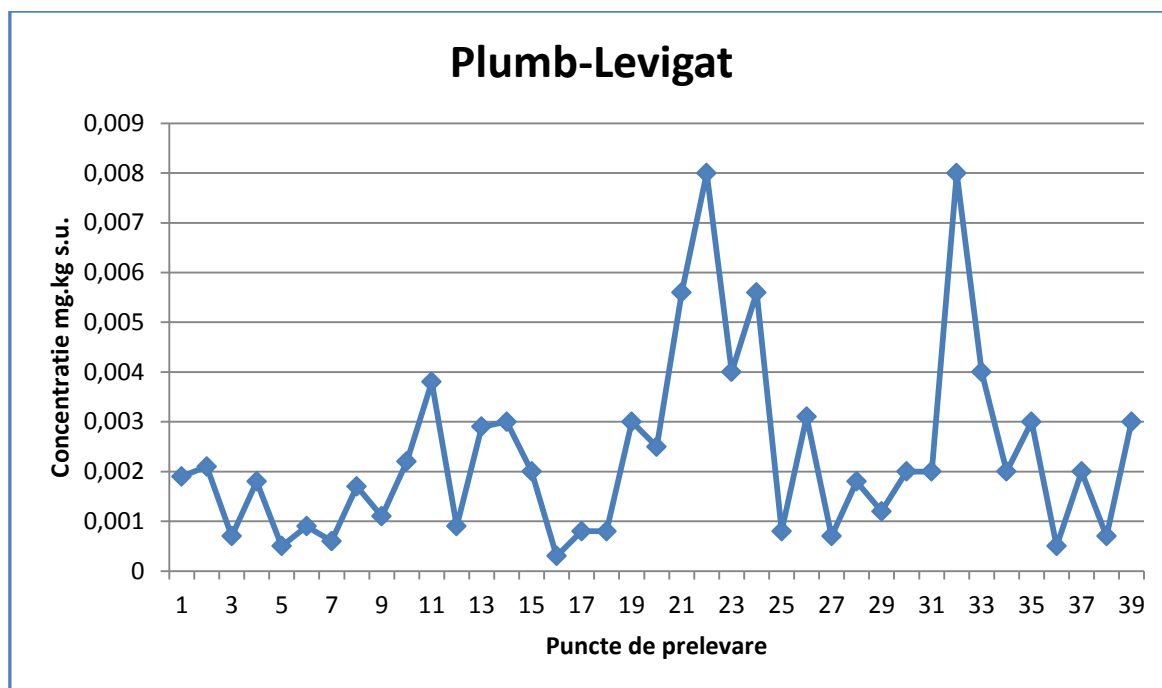


Figura 4.14. Conținutul de plumb din levigat

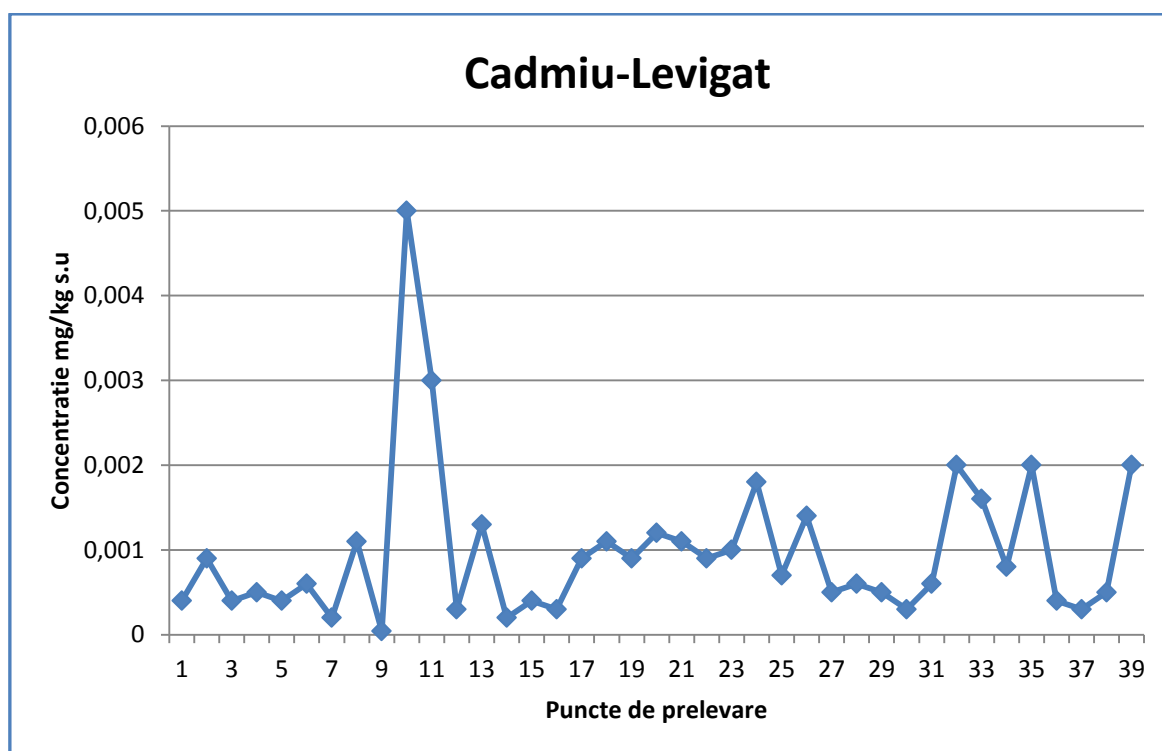


Figura 4.15. Conținutul de cadmiu în levigat

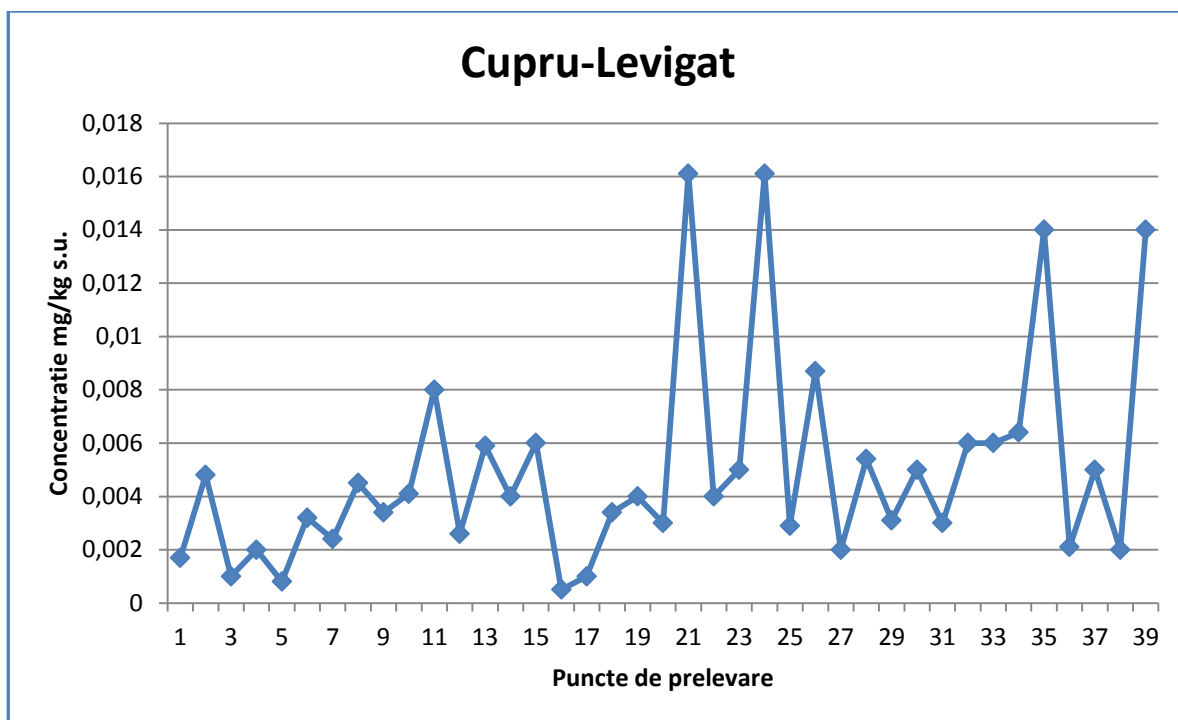


Figura 4.16. Conținutul de cupru din levigat

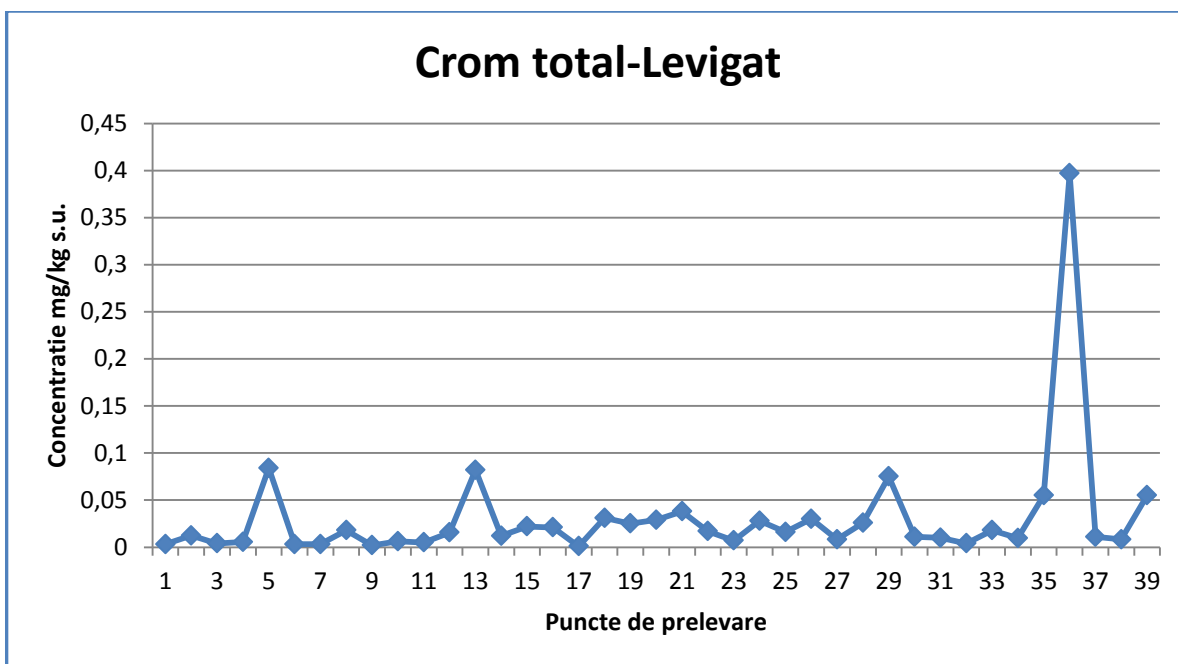


Figura 4.17. Conținutul de crom din levigat

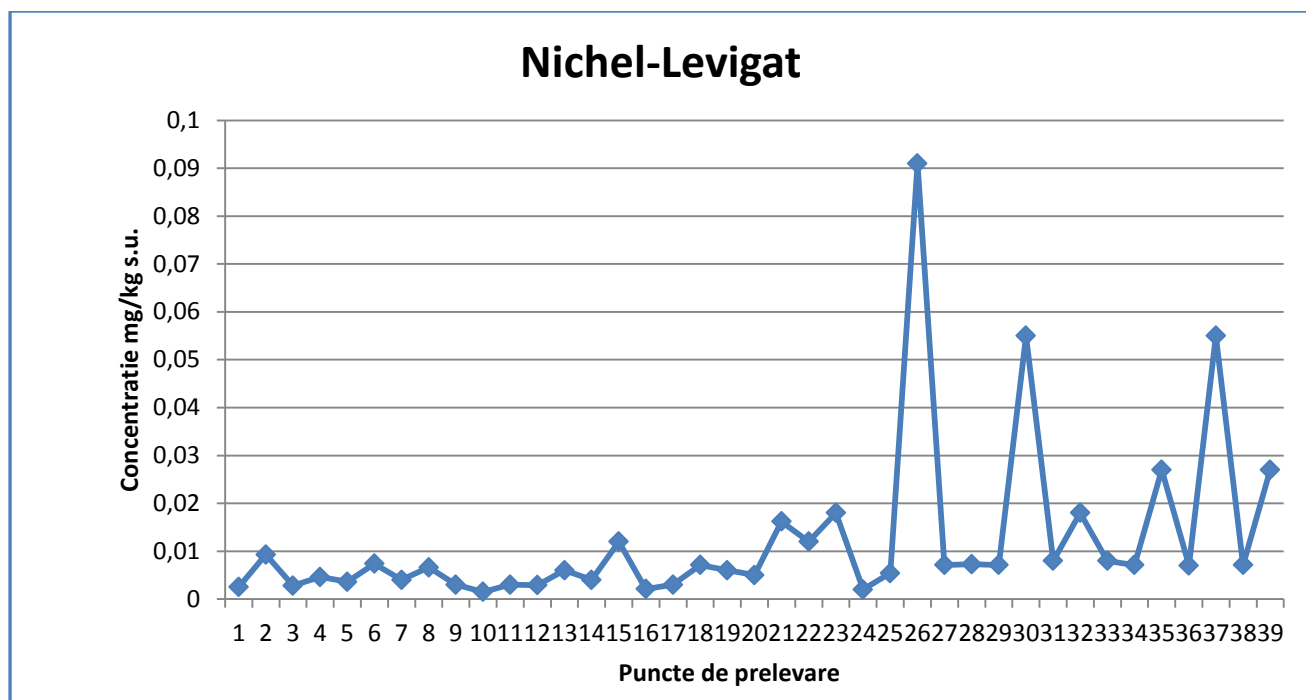


Figura 4.18. Conținutul de nichel din levigat

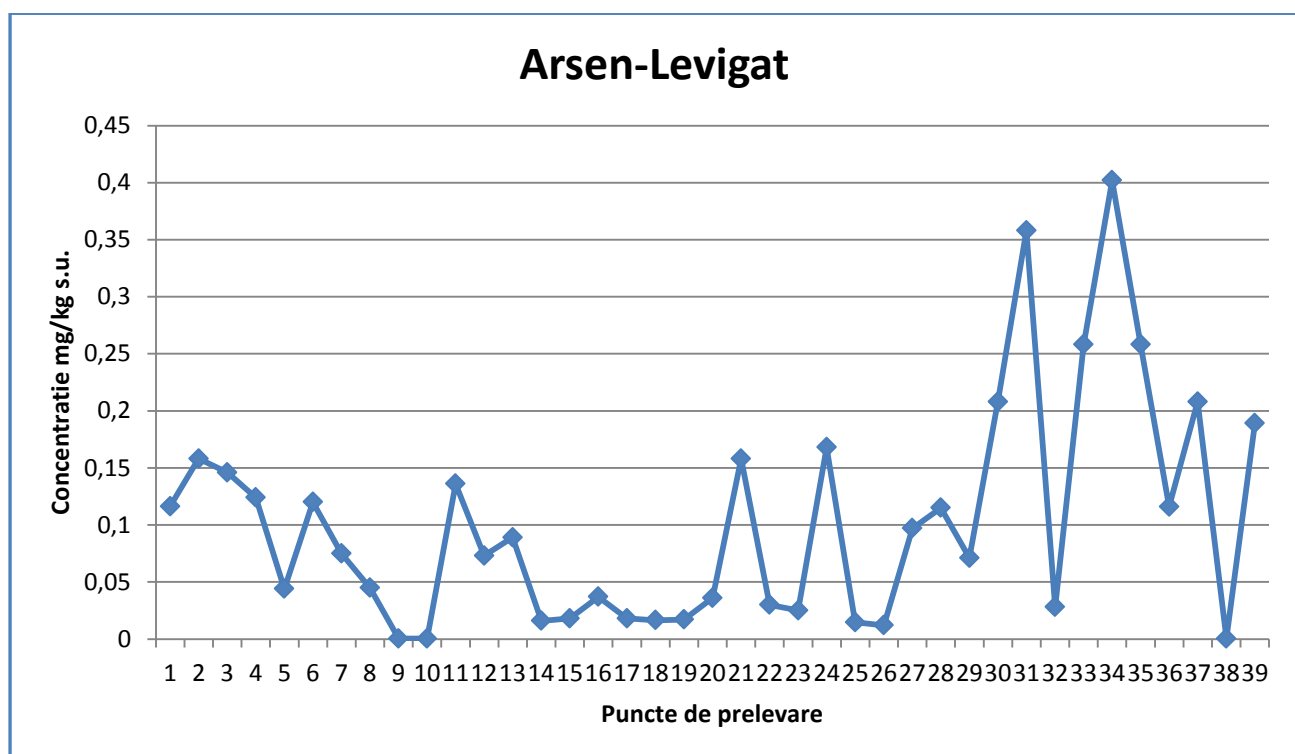


Figura 4.19. Conținutul de arsen din levigat

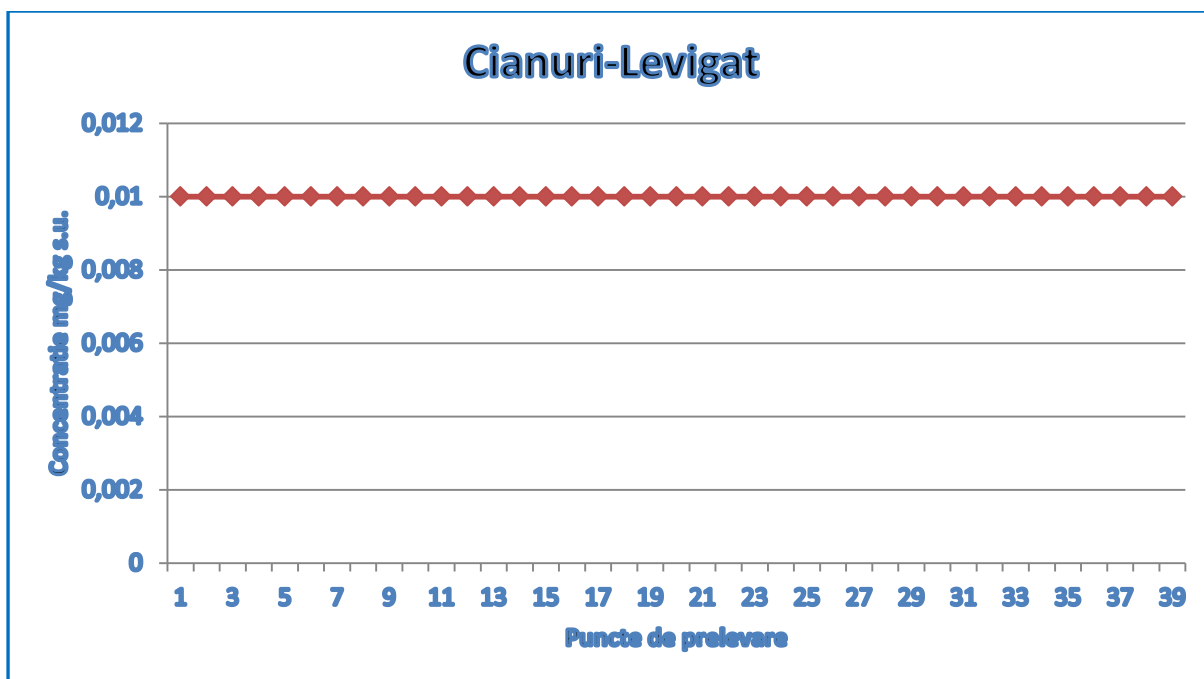


Figura 4.20. Conținutul de cianuri din levigat

După finalizarea amestecurilor conform rețetelor de tratare pentru fiecare tip de probă, s-au luat în considerare și calcul, valorile poluanților identificați în gudronul inițial și s-a realizat stabilizarea acestuia, obținând eșantioane compacte, fără miros și insolubile în apă.

În Figura 4.21 se prezintă valorile indicatorilor pH și THP pentru probele de gudron stabilizat, în urma aplicării celor 3 rețete formulate și aplicate în studiu.

În scopul încadrării în prevederile Ordinului 95/2005, s-a analizat levigatul gudronului stabilizat obținut prin tratarea gudronului acid prelevat din cele 41 de puncte de pe amplasamentul Batalului GA.

Pentru 38 de puncte de prelevare, după 24 de ore, s-a constatat că pentru valori inițiale ale indicatorului THP sub valoarea de 200.000 mg/kg s.u., valoarea THP-ului din levigatul stabilizat după una dintre cele 3 rețete este sub 2000 mg/kg. Pentru 3 puncte de prelevare adiacente aflate în zona de Nord a Batalului GA, la care valorile THP-ului găsit în gudronul acid inițial s-au înregistrat valori de peste 200.000 mg/kg s.u., cu toate că s-au făcut multiple testări care au dus până la mărirea între 3 și 4 ori a volumului inițial, deșeurile stabilizate obținute au valori ale TPH-ului în levigat de peste 2000 mg/kg s.u.

În aceste condiții stabilizarea acestui deșeu nu se justifică din punct de vedere economic și practic deoarece se poate realiza doar cu cantități foarte mari de ingrediente ce vor duce și la mărirea volumului inițial de 3-4 ori, drept pentru care se propune ca aceste șarje din zona celor 3 puncte de prelevare (punctele 20, 40 și 41) să fie valorificate prin coîncinerare.

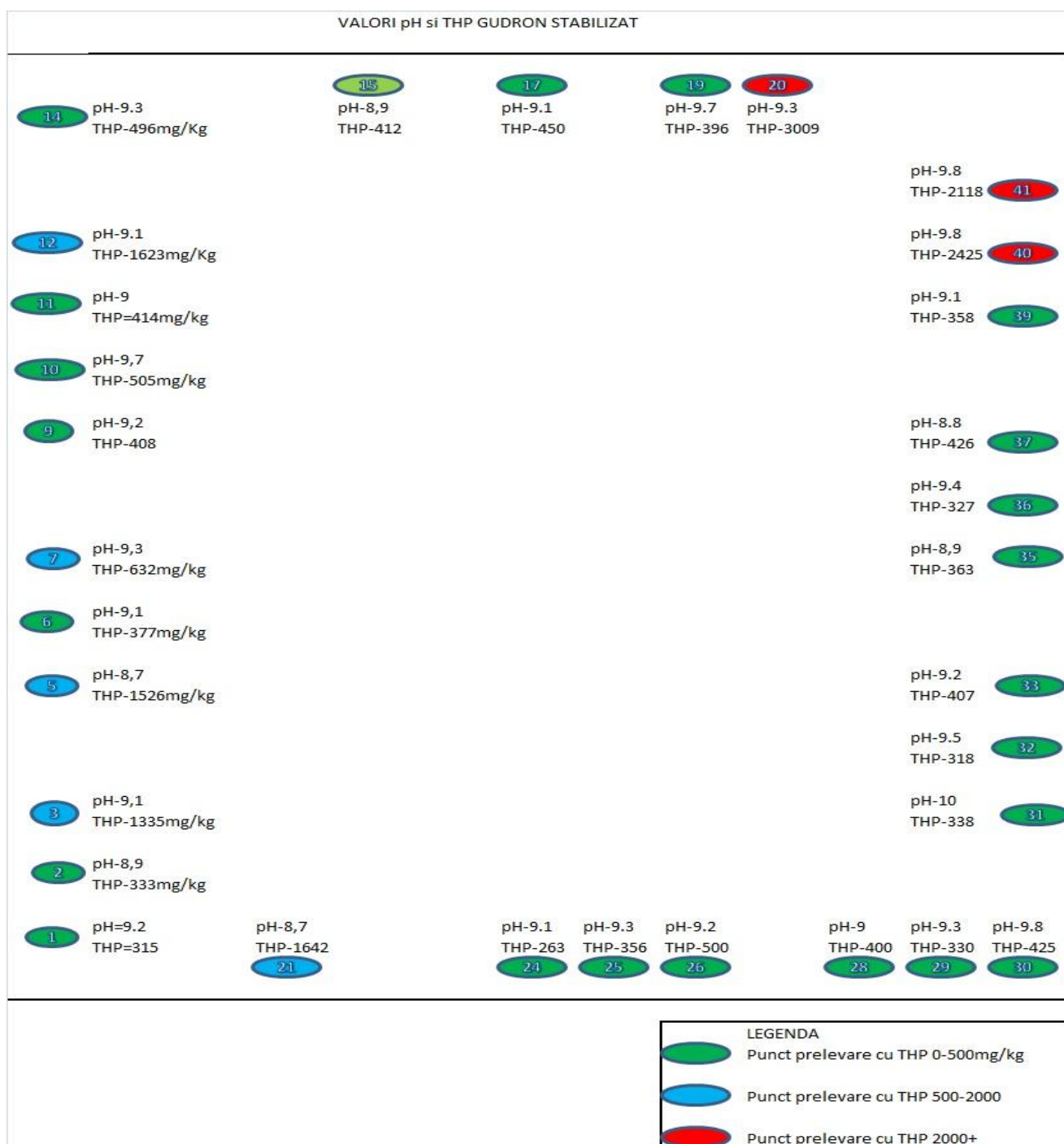


Figura 4.21. Harta valorilor indicatorilor pH si THP pentru probele de gudron stabilizat

4.2.3.1 ANALIZA ȘI EVALUAREA GUDRONULUI ACID NETRATAT

Analiza și discutarea datelor experimentale prezentate în Figura 4.3 - Figura 4.11 au condus la următoarele concluzii:

pH-ul. Valorile pH-ului măsurate pentru gudronul acid depozitat în Batalul GA studiat variază de la 0,20 la 5,20. Caracterul puternic acid s-a intensificat, de la

caracterul deja acid al categoriilor de deșeuri potențiale depozitate în batalul GA (șlam, nămol petrolier cu valori ale pH-ului cuprinse între 3,9 și 5,6), la cel datorat amestecului acestor deșeuri cu gudronul acid.

Valorile TPH variază la adâncimi diferite în cadrul aceluiași batal, având o tendință ușoară de scădere în adâncime de la suprafața solului, 61 de probe din cele 82 având o concentrație mai mare de TPH la adâncimea de 30 de cm.

Concret, conform analizelor, TPH –ul gudronului acid nestabilizat este cuprins între 48 333 și 477 062 mg/kg s.u., cu 59 de probe cu valori ale conținutului de TPH inferioare valorii de 200 000 mg/kg s.u. Se constată o maximizare a contaminării cu parte organică hidrocarbonată a gudronului acid studiat în mostrele din punctele de prelevare 8, 12 și 13 (de la ambele adâncimi).

Concentrația cea mai mare de TPH detectată pentru toate probele de gudron acid a fost de 477062 mg/kg s.u., care indică cel mai înalt nivel de contaminare reală la proba 23, corespunzător adâncimii de 5 cm. Concentrația de TPH a scăzut pentru același punct, la adâncimea de 30 cm, de cca 4 ori.

Conținutul de metale. Așa cum s-a precizat în *Capitolul 3, Metodologia cercetării. Materiale, metode, tehnici experimentale și aparatura de cercetare* probele de gudron acid au fost digerate cu acid azotic pentru a face metalele disponibile pentru determinare. Concentrațiile metalelor analizate s-au stabilit conform *Metodei de analiză SR EN ISO 15586:2004*

Examinarea datelor din graficele 5.7.-5.12., privind conținutul de metale din grupul considerat (Pb+Cd+Cu+Cr) plus As, conduce la următoarele concluzii:

Pb. Valoarea de 50 mg/kg, limita legală de Pb în sol (vezi Tabelul 4.1 cu valorile limită aplicate pentru deșeuri periculoase granulare acceptate la depozitele pentru deșeuri periculoase, calculate la raportul L/S = 10 l/kg) [51], a fost depășită pentru 81 de probe (din totalul de 82), 11 probe au un conținut de Pb mai mare de 500 mg/kg (dintre care 4 probe depășind 1000 mg/kg), iar restul având un conținut de Pb între 42 și 478 mg/kg. Analiza concentrațiilor de Pb arată o infestare puternică a punctelor 10 (adâncimea de 5 cm), 36 (adâncimea de 5 cm) și mai ales a punctelor 4 (adâncimea de 5 cm), respectiv 7 (ambele adâncimi), unde s-a atins și valoarea maximă de 2235 mg/kg.

Cd. Concentrațiile de Cadmiu în gudronul acid netratat se înscriu între 1 și 126 mg/kg s.u. 72 de probe depășesc valoarea limită de 5 mg/kg, 4 probe cu concentrații peste 50 și 2 probe având concentrație de peste 100 mg/kg (punctul 35 , ambele adâncimi). Apare punctul de prelevare 38 (un punct critic în ceea ce privește nivelul concentrațiilor de metale grele) cu o concentrație de Cd de 58 mg/kg.

Cu. Concentrația de Cu variază între 2,6 și 789 mg/kg s.u. cu singurul punct critic – punctul de prelevare probe – 38, cu un nivel mult superior valorii legale impuse de 100 mg/kg. În punctul 38 valorile concentrațiilor pentru 5, respectiv 30 cm sunt 789, respectiv 528.

Cr. Pentru conținutul de Cr total valoarea limită legală este de 70 mg/kg iar conținutul de Cr total determinat în gudronul acid netratat a variat între 3 și 452 mg/kg s.u. Același punct de prelevare 38 face excepție cu o depășire considerabilă a valorii impuse (452, respectiv 334mg/kg pentru adâncimea de 5 cm, respectiv 30 cm). În punctele 15 și 18 se înregistrează valori mai mari de 50 mg/kg.

Ni. Cu o variație a conținutului de la 2 la 859 mg/kg valoarea de 40 mg/kg este depășită doar în trei puncte (15, 17 și 38) cu mențiunea că în același punct de prelevare - 38 se înregistrează valori foarte mari, de 859 și 528 (pentru adâncimile de 5 și 30 cm). 74 de probe din totalul de 82 de probe prelevate au valori inferioare valorii de 20 mg/kg.

As. Conținutul de As din cele 82 de probe de gudron acid netratat variază de la 1,4 la 589 mg/kg. Pentru conținutul de As valoarea admisă de 25 mg/kg prevăzută în Ordinul 95/2005 este depășită pentru 52 de probe, valorile maxime concentrându-se, în principal, în probele 28 – 36. Și punctul de prelevare 38 prezintă valori mari ale concentrației de As (51, respectiv 189 pentru cele 2 adâncimi).

Ca o constatare generală se remarcă faptul că valorile determinate și înregistrate pentru concentrațiile de metale Pb+Cd+Cu+Cr și As, deși în gudronul acid inițial valorile acestora au înregistrat valori peste limitele maxime admise, în levigatul stabilizat la o zi, s-au înregistrat valori mici, unele chiar sub limita de cuantificare a metodelor de determinare.

4.2.3.2 ANALIZA ȘI EVALUAREA LEVIGATULUI. ANALIZA ELUATELOR

Pregătirea și analiza levigatelor obținute din gudroanele acide tratate s-a efectuat conform procedurii de levigare *SR EN 16192:2020 Caracterizarea deșeurilor. Analiza eluatelor*.

pH-ul. Analiza eluatelor pentru determinarea caracterului acid s-a efectuat conform *SR EN ISO 10523:2012 Determinarea pH-ului*. Ca o remarcă generală s-a constatat că mărirea pH-ului de la valori cuprinse între 0,2 și 5,28 (guronul acid netratat) la valori de la 8,7 la 10 (cazul levigatului) a avut un rol benefic în creșterea performanței de leșiere (de exemplu, în specierea contaminanților de tip metale).

TPH-ul. Conținutul de TPH, corespunzător levigatului, s-a făcut prin *Metoda: SR EN ISO 9377-2-2002. Determinarea Indicelui de hidrocarburi*.

Tehnologia de stabilizare – încapsulare, aplicată în teză pentru tratarea gudronului acid din Batalul GA, a confirmat faptul că materialele organice - hidrocarburile nu reacționează cu lianții anorganici din cele 3 rețete aplicate, din cauza diferențelor mari de hidrofobicitate și polaritate dintre contaminanții organici și lianții organici. Aceasta ar putea conduce, în multe cazuri, la o imobilizare ineficientă în matricea solidă a contaminanților organici periculoși- hidrocarburi, și leșierea semnificativă a multora dintre acești contaminanți. Cu toate acestea rezultatele finale ale testelor de leșiere au arătat o eficiență bună a reducerii conținutului de TPH în levigat (vezi **Error! Reference source not found.** și Figura 4.13)

Metale. Și în levigat s-au urmărit concentrațiile metalelor din grupul Pb+Cd+Cu+Cr și As și s-au constatat, în principal, următoarele:

- Pregătirea levigatelor și analiza acestora s-a făcut conform SR EN 16192:2020.
- Leșierea metalelor grele constituie principalul motiv pentru care gudroanele acide depozitate sau/și produsele S/Î gestionate ar trebui clasificate ca deșeuri periculoase.
- Cementul Portland Obișnuit (CPO) utilizat în prezentul studiu a contribuit la imobilizarea, în special, a Cr, Cu, Zn, Mn și Pb. Adaosul de ciment conduce la creșterea gradului de imobilizare odată cu mărirea timpului de maturare a materialului întărit. Ca urmare a pH-ului ridicat al cimentului, metalele sunt reținute sub formă de hidroxid insolubil sau săruri de tip carbonați din structura întărită.
- Pe lângă efectul de neutralizare, oxidul de calciu și emulgatorul din rețetele formulate au contribuit la trecerea metalelor din faza volatilă într-o fază stabilă. Varul adăugat favorizează imobilizarea în special a Cd, Cu, Ni, Pb și Zn.
- Studiile au arătat că plumbul, cuprul, zincul, staniul, și cadmiul sunt susceptibile să se lege în matrice prin fixare chimică, formând compuși insolubili, în timp ce mercurul este reținut predominant prin microîncapsulare fizică. Pe de altă parte, contaminanții organici interferează cu procesul de hidratare, reduc rezistența finală și nu sunt ușor de stabilizat întârziind formarea structurii cristaline, rezultând o mai mult material amorf
- Tehnologia de încapsulare aplicată a favorizat descreșterea mobilității cadmiului, cuprului, cromului, plumbului și nichelului, arsenului metale prezente în gudronul acid. Pentru tot grupul de metale urmărite s-a obținut o scădere a concentrației de peste 95%. Astfel, rezultatele testului de leșiere arată că nivelul concentrațiilor de metale este mult mai mic decât limitele de poluare stipulate de OMS, USEPA și Ordinul 95/2005. Ca o

constatare generală, remarcată și în literatura publicată, leșierea unor metale grele depinde în mare măsură de pH-ul lichidului (Ex. Pb și Cr).

- **Pb.** Figura 4.14 prezintă leșierea Pb pentru toate probele stabilizate, cu valori ale conținutului de Pb variind între 0,0003 și 0,0056 mg/kg. De notat că pH-ul probelor din care se determină metalele variază de la 8,7 (punctul 22 cu conținut de Pb de 0,008) la 10,0 (punctul 31 cu 0,002 mg/kg Pb). Se poate observa că un pH ridicat afectează precipitarea Pb. În general, concentrația de Pb în eluat se va reduce odată cu creșterea pH-ului datorată cimentului din mixtura utilizată pentru stabilizare/incapsulare. Din păcate s-a constatat că Pb este dificil de detectat în eluat când pH-ul este între 9 și 11 datorită formării de hidroxid insolubil, totuși poate fi detectat la pH 12 din cauza formării de hidroxid amfoter complex.

Cd Concentrațiile de la cadmiu din probele de eluat au variat între 0,0001 și 0,0050 mg/kg. Majoritatea probelor de eluat (cca 87%) sunt contaminate cu mai puțin de 0,002 mg/kg Cd (Figura 4.15). Probele de gudron acid studiate supuse apoi leșierii conțin un conținut semnificativ de cadmiu cu o medie de cca 30 mg/kg.

Leșierea Cd pentru toate probele arată că valorile concentrațiilor acestui metal au fost destul de împrăștiate, cu valori sub 0,001 mg/kg pentru primele 9 probe, un maxim în cazul probei 10 (0,005 mg/kg) și valori sub 0,002 mg/kg pentru probele 12-39. Conform [180], hidroxidul de cadmiu are o solubilitate scăzută la pH 10 într-un timp scurt de solidificare. Așa cum s-a menționat și în literatură în toate condițiile cimentul este benefic pentru imobilizarea Cd.). S-a constatat o scădere a migrației Cd odată cu creșterea pH-ului este probabil atribuită Cd-ului existent în mod obișnuit ca hidroxid pe bază de ciment materiale; prin urmare, condițiile de pH mai ridicate au accelerat formarea precipitatului de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ insolubil.

Cu. Cu o variație a concentrației de la 0,00083 și 0,0161 mg/kg concentrațiile de Cu din levigat sunt în proporție de cca 85 % inferioare valorii de 0,008 mg/kg (Figura 4.16). Deși în literatură s-a constatat că valoarea pH-ului nu influențează eluția Cu, care la leșierea aceleiași probe ar avea o comportare generală ca și Cr, valorile concentrațiilor de Cr sunt de cca 5 ori mai mari. O explicație a concentrațiilor mai mici de Cu în levigatul rezultat din gudronul acid tratat prin S/I ar fi aplicarea unor rețete în care au fost adăugate în cantitate mai mare agentul de aglomerare, metasilicatul de natriu, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Cr. Cromul, cunoscut ca unul dintre cele mai toxice metale, Cr măsurat în eluatul colectat după tratarea gudronului acid variază de la 0,0010 și 0,084 mg/kg (Figura 4.17).

Ca și în cazul cuprului, pentru punctul de prelevare 38, se constată valori foarte mari ale concentrațiilor de Cr (peste 330 mg/kg) și nicio rețetă din cele 3 nu a

putut realiza reducerea corespunzătoare a Cr din eluat. Deși în cimentul Portland obișnuit se pot găsi concentrații de Cr în intervalul 30 la 100 mg/kg, concentrații ce se pot adăuga celor aflate în gudronul acid, aplicarea celor 3 rețete formulate și aplicate în tratarea gudronului acid au condus la valori sub 0,1 mg/kg crom în levigat. O tendință evidentă pentru toate probele poate fi observată atunci când conținutul de ciment crește, de asemenea, și concentrația de Cr. Acest lucru se datorează cimentului care conține Cr⁶⁺ așa cum este menționat și în literatură. În același timp prezența suplimentară a Cr (VI) a crescut timpii de priză inițială și finală a cimentului. S-a concluzionat că imobilizarea Cr (VI) prin tehnologia S/Î pe bază de ciment a fost obținută datorită formării unui cromat de calciu complex (CaCrO₄) cu solubilitate scăzută. Procesul de hidratare a cimentului a fost afectat în prezență de Cr(VI), deoarece o parte din Ca²⁺ din ciment a reacționat cu CrO₄²⁻.

Ni. Concentrațiile de Ni în eluat au variat în domeniul 0,0015 și 0,091 mg/kg s.u.(Figura 4.18). Reprezentarea grafică a concentrației de nichel din gudronul acid inițial, pentru probele prelevate este prezentată în Figura 4.9. Pentru punctul de prelevare 38, se constată o valoare foarte mare a conținutului de Ni, atât pentru adâncimea de 5 cm și pentru 30 cm neputându-se obține o stabilizare a Ni. Proba de gudron acid 37 cu un conținut relativ ridicat inițial de Ni (11 mg/kg) a putut fi adusă la concentrație de 0,055 mg/kg după modificarea pH ului de la 0,73 la 9,1. Literatura sugerează că hidroxizii de Ni și Cd sunt încorporați în matricele de ciment hidratat ceea ce conferă o capacitate bună de imobilizare pentru Ni.

Ar. Este distribuit pe o plajă largă de valori și în gudronul netratat (între 1,4 și 589 mg/kg s.u.) cât și în eluat (de la sub 0,001 la 0,402 mg/kg). Leșierea arsenului pentru toate probele de eluat este prezentată în Figura 4.19. Astfel, cca 85% din probele de eluat studiate au un conținut de As sub 0,2 mg/kg.

Probă cu 2 % ciment a dat o concentrație mai mare de As comparativ cu 0 % și 4 % ciment. Pentru 4 % ciment cu conținut diferit de aşchii de cauciuc, crește și concentrația de As semnificativ. Aceasta ar putea fi leșierea As, la formarea precipitațiilor Ca-As [30]. Prin urmare, precipitația Ca-As crește cu Ca din ciment.

Creșterea pH-ului levigatului, pe de-o parte, și adaosul de CaO alături de CPO, pe de altă parte, favorizează fixarea mai bună a As când leșierea decurge în mediu alcalin. De asemenea concentrații mari de As au fost în intervalul probele 21 și 24, probe în care conținutul de TPH din gudronul acid a fost mare.

Cianuri. Pentru determinarea conținutului de cianuri libere din apa eluat s-a aplicat [Procedura de lucru](#): PSL 45 ed. 2. (SC EUROTOTAL), folosind Spectrofotometrul UV-VIS DR 3900 și detectând cianuri cu concentrații între 0,01mg/l și 0,6 mg/l. Concentrațiile cianurilor cuprinse între 0,013-0,368 mg/kg s.u. în

gudronul acid netratat au ajuns în levigat la concentrații $<0,001$ -sub limita de detectare (Figura 4.11. și Figura 4.20).

Cloruri, sulfati, DOC. Legat de conținutul de cloruri, sulfati și DOC, determinat în levigat, se constată o reducere a concentrației acestor substanțe cu valori maxime în punctul de prelevare 20, la adâncimea de 30 cm pentru DOC, respectiv sulfati (2047, respectiv 619 mg/kg). Conținutul de DOC s-a situat între 108 și 2047 (cu 3 valori peste 1000 mg/kg).

4.2.4 CONCLUZII CAPITOLUL 5 - STUDIUL EXPERIMENTAL 2 - ANALIZA, EVALUAREA ȘI STABILIZAREA GUDROANELOR ACIDE DINTR-UN BATAL DE DEPOZITARE

Studiul literaturii legat de stabilizarea gudroanelor acide din batale de depozitare și pentru anumite categorii de deșeuri depozitate a demonstrat faptul că informațiile publicate și accesate sunt puțin probabil să fie utile în aplicarea, după o anumită schemă tipică, a tehnologiei de tratare S/Î. Odată aleasă tehnologia S/Î este imperios necesară evaluarea rezultatelor aplicării acestei tehnologii, verificare realizată în laborator prin efectuarea de teste specifice pentru gudronul acid ce urmează să fie stabilizat, urmate de analiza contaminanților majori în eluatul rezultat în urma leșierii.

Identificarea și alegerea efectivă a reactivilor aplicați în teză s-a bazat, pe de-o parte, pe consultarea literaturii tehnice realizată în cercetarea teoretică a tezei, iar pe de altă parte, pe experiența doctorandei în studiul deșeurilor periculoase și în implementarea proiectelor S/Î. Astfel au fost identificați un număr de reactivi potențiali, îngustând numărul de reactivi pe baza performanțelor în reducerea TPH – ului, metalelor, cianurilor, sulfatilor, a costurilor reduse și a duratei testelor de tratabilitate. Apoi selecția reactivilor candidați s-a bazat pe cunoașterea și analiza interferențelor și incompatibilități chimice, a comportării chimice a metalelor din gudron, date privind costul și istoricul procesului de formare a gudroanelor acide.

În funcție de gudronul acid testat și formula de tratare din prezenta teză se desprind următoarele concluzii:

- Prelevarea probelor s-a făcut pentru cele 41 puncte de prelevare de la adâncimile de 5, respectiv 30 cm. Adâncimile de la care s-au prelevat probele (5 cm, respectiv 30 cm de la suprafață) au avut în vedere două criterii:
 - prelevarea probelor de gudroane acide de la suprafața batalului studiat (5 cm) care dau informații asupra nivelului de contaminanți petrolieri și metale, gudroane ce ar avea un impact direct și rapid asupra mediului;

- colectarea de probe de la adâncimea de 30 cm care dau, pe de-o parte informații generale despre propagarea/percolarea descendentă a contaminanților, iar pe de altă parte despre posibila atenuare a concentrațiilor și reducerea pericolului de eliminare în aer a emisiilor din gudroanele acide ale batalului GA.
- Proprietățile estimate ale probelor de gudron acid sunt:
 - pH-ul inițial al mostrei de gudron acid;
 - Conținutul de THP al gudronului acid (mg/kg);
 - Cantitatea inițială de plumb (mg/kg);
 - Cantitatea inițială de cadmiu (mg/kg);
 - Cantitatea inițială de cupru (mg/kg);
 - Cantitatea inițială de crom (mg/kg);
 - Cantitatea de nichel din gudronul acid (mg/kg);
 - Cantitatea inițială de arsen din gudron acid (mg/kg);
 - Cantitatea inițială de cianuri (mg/kg);
- Experimentele realizate pe probele prelevate de pe amplasamentul Batalului GA au arătat că gudronul acid este puternic acid și conține concentrații ridicate de TPH, metale din grupul Pb+Cd+Cu+Cr+Ni și As, cianuri și sulfati, necesitând tratarea prin tehnologia de stabilizare/încapsulare.
- Programul tipic de testare a tratabilității a fost un proces iterativ (în faze), care a determinat formularea optimă a rețetelor de tratare și parametrii de testare asociați care îndeplinesc obiectivele tezei
- În funcție de valoarea THP-ului, pH-ului și a concentrațiilor metalelor și sulfatilor, s-a aplicat una dintre rețetele din Tabelul 4.2. Cele 3 rețete formulate se remarcă prin:
 - concentrații constante de aditivi de întărire, absorbant și hidroxid de sodiu (cca 1% fiecare)
 - cantități variabile de emulgator, sintetizat de doctorandă (1; 3,5 respectiv 4%)
 - creșterea concentrației de ciment (de la 3% la rețeta 1 la 8% la rețeta 3)
 - oxidul de calciu adăugat variază de la concentrația de 8% în cazul primei rețete la 7% în formula rețetei 3
 - creșterea concentrației de bentonită (de la 1% - rețeta 1 la 2,8% la rețeta 3) respectiv 0,80% - rețeta 3)
- Aplicarea amestecurilor conform rețetelor de fabricare pentru fiecare probă, pe baza valorilor indicatorilor contaminanți identificați în gudronul

acid inițial, a condus la stabilizarea acestuia, obținând eșantioane compacte, fără miros și insolubile în apă.

- S-a constatat că eficiența rețetei de S/Î este influențată nu numai de valorile THP și pH, ci și de alți indicatori, inclusiv concentrațiile diverselor metale. De aceea, în cazul în care aplicarea rețetei alese nu a condus la scăderea concentrațiilor sub limitele prevăzute în Ordinul 95/2005, s-a recurs la una dintre celelalte două rețete. Valorile principalilor indicatori corespunzător gudronului acid inițial și levigatului rezultat după tratare au fost prezentați centralizat în Tabelul 4.4. Aspectele calitative și cantitative privind variația pH-ului, concentrațiilor TPH, grupului de metale Pb+Cd+Cu+Cr+Ni și As, cianuri, DOC și sulfați din gudronul acid netratat și eluat au fost prezentate și discutate detaliat în Subcapitolul 5.2.4. Discutarea rezultatelor studiului experimental 2.
- Eficacitatea procesului de stabilizare/încapsulare aplicat pentru gudronul din Batalul GA fiind dificil de prezis, a fost evaluată prin efectuarea în laborator a testelor de leșiere. În scopul încadrării în prevederile Ordinului 95/2005, s-a analizat levigatul deșeurii stabilizat obținut prin tratarea gudronului acid prelevat din 41 de puncte de pe amplasamentul Batalului GA.
- Rețetele formulate sunt aplicabile exclusiv pentru deșeurii de gudron acid, doar pentru Batalul GA studiat. Din aceste considerente, deșeurii stabilizate nu are o compoziție omogenă și implicit și valorile pH, THP, metale, COD, cianuri, sulfați și cloruri nu sunt uniforme în levigat.

Partea experimentală realizată în Capitolul 5 Studiul experimental 2 - Analiza, evaluarea și stabilizarea gudroanelor acide dintr-un batal de depozitare reprezintă o contribuție importantă la demersul științific al tezei. Prin urmare, s-a dovedit odată în plus, necesitatea studiului experimental riguros și etapizat, parcurgându-se metodologia de evaluare și apoi de stabilizare, precum și a analiza influenței parametrilor de remediere asupra stabilizării gudronului acid tratat.

Tabelul 4.4. Calitatea levigatului după tratamentul aplicat cu cele 3 rețete

Gudron acid		LEVIGAT	
•	pH cuprins între 0,2 și 5,28	•	pH: cuprins între 8,7 și 10,0
•	THP cuprins între 48 333- 477 062 mg/kg s.u.	•	THP cuprins între 263 și 3009 mg/kg
•	Metale cu valori peste limitele admise:	-	Metale cu valori peste limitele admise:
-	Plumb între 42 și 2235 mg/kg s.u.	-	Plumb între 0,0003 și 0,0056mg/kg
-	Cadmiu între 1 și 126 mg/kg s.u.	-	Cadmiu între 0,0001-0,0050 mg/kg
-	Cupru între 2,6 și 789 mg/kg s.u.	-	Cupru între 0,00083 și 0,0161 mg/kg
		-	Crom total între 0,0010 și 0,084 mg/kg

Gudron acid	LEVIGAT
- Crom total între 3 și 452 mg/kg s.u. - Nichel între 2 și 859 mg/kg s.u. - Arsen între 1,4 și 589 mg/kg s.u. • Cianuri cu valori cuprinse între 0,013-0,368 mg/kg s.u.	- Nichel între 0,0015-0,091 mg/kg s.u. - Arsen între LQ și 0,402 mg/kg s.u. • Cianuri cu valori <0,001 (LQ) • Conținutul de cloruri între 9,08 și 844 mg/kg • Conținutul de sulfati între 54,01 și 618,9 mg/kg • DOC între 108 și 2047 (cu 3 valori peste 1000 mg/kg)

4.3 VALORIFICAREA STUDIULUI DE LABORATOR LA TRATAREA GUDROANELOR ACIDE LA SCARĂ MACRO

Studiul de laborator efectuat și prezentat detaliat în prezenta teză, ca și rezultatele obținute în urma efectuării testelor de eluție permit extrapolarea și aplicarea procedurii de stabilizare – încapsulare la scară macro-in situ.

Pentru aplicarea la scară macro a procedurii testat la scară de laborator pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid cu valori TPH sub 200.000 mg/kg și DOC sub 1000 mg/kg s.u, conform prezentei cercetări, se propun următoarele etape:

- **Etapa 1:** Îndepărtarea apelor de suprafață din batale, care vor fi colectate prin sisteme de drenuri și trimise în stația de epurare, înainte de operațiunea de stabilizare.
- **Etapa 2:** Delimitarea de loturi în cadrul batalului. Se excavează gudronul acid din primul lot și apoi se amestecă și se omogenizează într-o stație de tratare a gudronului acid conectată la o stație de captare a gazelor.
- **Etapa 3:** Determinarea din gudronul omogenizat, pentru primul lot, valoarea DOC, THP-ului, pH-ului și a metalelor, pentru a se stabili rețeta corectă de stabilizare.
- **Etapa 4:** Instalarea unei hote (glugă) de aspirație la Instalația de forare/mixare/dozare pentru a aspira și trata emisiile în timpul lucrărilor, evitând eliberarea lor în atmosferă.
- **Etapa 5:** Neutralizarea gudronului acid prin amestecarea in situ a gudronului acid și a solului contaminat din prima zonă de lucru cu CaO (3-8%), MgO (1-2%) NaOH (1 - 10%), absorbant (1-5%) și, opțional, metasilicat (0,3 – 0,8%), în funcție de compoziția chimică a gudronului, compoziție evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară.

Neutralizarea se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu amestecare pe verticală, de mai multe ori, în habele de amestecare. De asemenea, se urmărește omogenizarea compoziției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală.

- **Etapa 6:** Încapsularea gudronului și solului contaminat din prima zonă de lucru, neutralizate în etapa anterioară; pentru încapsulare se aplică bentonită (1 – 2,8%), ciment (3 – 20%), nisip (2 – 5%), aditivii de întărire (1%), în funcție de compoziția chimică a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Neutralizarea se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu amestecare pe verticală, intensiv, în habele de amestecare. De asemenea, se urmărește omogenizarea compoziției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală.
- **Etapa 7:** Depozitarea gudronului stabilizat in situ în batalul pregătit prin impermeabilizare cu geomembrane și montarea unei instalații de drenare a apei.
- **Etapa 8:** Închiderea și acoperirea amplasamentului, care poate decurge secvențial, odată cu stabilizarea unei zone de lucru și crearea alteia prin mutarea palplanșelor, reducând astfel sistematic zonele din batal expuse pătrunderii apelor de suprafață și a precipitațiilor. După tratarea gudronului din prima zonă de lucru, se repetă procedeul pentru gudronul din fiecare dintre următoarele zone de lucru. Se montează instalația de drenaj cu captarea apelor pluviale în niște rezervoare, pentru analiza și tratarea acestora, în cazul în care se constată depășiri ale concentrației poluanților peste valorile maxime admise.

De remarcat faptul că deoarece contaminanții rămân pe locația batalului, este posibilă o eliberare treptată a unor contaminanți, pe o perioadă lungă de timp. Eliberare semnificativă sau completă pe o perioadă de timp relativ scurtă ar constitui un eșec al tehnologiei și ar dovedi rezultatul unei caracterizări inadecvate a site-ului sau a contaminanților, a unui design nesigur sau o aplicare superficială a tehnologiei S/Î.

4.4 ASPECTE ECONOMICE

Avantajele tehnologiei S/Î sunt legate de faptul că tehnologia este bine cunoscută și este aplicabil pe scară largă, inclusiv manipularea, amestecarea, priza și întărirea; costurile materialelor sunt relativ mici, reduce deshidratarea excesivă a nămolului iar sistemul S/Î poate face față variațiilor în chimia deșeurilor.

În Tabelul 4.5 se prezintă costul specific de remediere prin metoda de stabilizare – încapsulare a unei tone de gudron acid cu caracteristicile obținute în laborator.

Avantajul utilizării acestui amestec de stabilizare/încapsulare este costul scăzut al materialelor utilizate și un tratament relativ sigur al acestui proces.

Se remarcă faptul că valorile costurilor specifice de remediere prin aplicarea rețetelor elaborate în teză se înscriu în limitele de variație ale costurilor aplicării tehnologiei de încapsulare menționate în literatură [137].

Tabelul 4.5. Costul specific de remediere prin metoda de stabilizare –încapsulare

Nr. Crt.	Denumire ingrediente	Concentrații		Preț lei/kg	Total lei	
		min	medii		Min.	Mediu
1.	Metasilicat de Sodiu	0,40%	1,90%	5,00	0,02	0,10
2.	D	1%	3,50%	6,00	0,06	0,21
3.	Oxid de Calciu	0,10%	10,10%	0,45	0,00045	0,05
4.	Bentonită	2%	9,50%	0,80	0,02	0,08
5.	Nisip	2%	4,50%	0,50	0,0100	0,02
6.	Ciment	2%	9,50%	0,50	0,01	0,05
7.	Aditivi de întărire	1%	3,50%	0,50	0,01	0,02
8.	Absorbant	2%	3,50%	2,00	0,04	0,07
9.	Hidroxid de Sodiu	0,30%	1,30%	5,00	0,02	0,07
10	Alte costuri			25,00	0,025	0,025
	TOTAL	12%	34%		0,20	0,67
	Preț / tonă, LEI				201,45	673,95
	Preț / tonă, EURO				41,03	140,41

- 1 Euro=4, 910 lei

Capitolul 5. ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR GUDROANELOR ACIDE EXTRASE DIN BATALURI FOLOSIND MACHINE LEARNING ȘI AUTOMATIC MACHINE LEARNING. STUDIU COMPARATIV

Inteligența artificială reprezintă simularea inteligenței umane cu ajutorul mașinilor de calcul care sunt programate să gândească și să acționeze precum un om [159]. Algoritmii Inteligenței artificiale sunt aplicați în diferite forme în viața de zi cu zi, în domenii precum jocuri, predicții bursiere, aeronautică, comerț electronic și altele.

Una dintre ramurile inteligenței artificiale se numește *Machine Learning* (ML). Această ramură pleacă de la ideea că un program de calculator ar trebui să învețe și să se adapteze la date noi fără a fi necesară intervenția umană [160]. Pe baza datelor primite, acest program trebuie să ofere informațiile cerute, în cel mai scurt timp posibil.

În acest capitolul au fost aplicate două instrumente informatice care au același scop, estimarea proprietăților mostrelor noi de gudron acid, dar care folosesc ML, respectiv AutoML. Pentru ambele programe, problema care trebuie rezolvată și baza de date de învățare sunt aceleași.

5.1 INSTRUMENT INFORMATIC PENTRU ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR MOSTRELOR NOI DE GUDRON ACID FOLOSIND MACHINE LEARNING. DESCRIERE ȘI REZULTATE

Pentru a putea estima proprietățile mostrelor de gudron acid, fără a mai fi necesară determinarea acestora pe cale experimentală, a fost creat un instrument informatic care ajută utilizatorul în acest sens. Acesta a fost scris folosind limbajul de programare Python, versiunea 3.11.8 și mediul de programare PyCharm Community Edition, versiunea 2024.1. Acestea sunt gratuite și pot fi descărcate de pe site-urile producătorilor [165, 166].

Instrumentul informatic creat folosește algoritmi de ML pentru a estima următoarele proprietăți ale gudroanelor acide prelevate din batalul GA:

- pH inițial al mostrei de gudron acid;
- Conținutul de THP al gudronului acid;
- Concentrația inițială de plumb din gudronul acid (mg/kg);

- Concentrația inițială de cadmiu (mg/kg);
- Concentrația inițială de cupru (mg/kg);
- Concentrația inițială de crom (mg/kg);
- Concentrația de nichel din gudronul acid (mg/kg);
- Concentrația inițială de arsen din gudron acid (mg/kg);

Proprietățile prezentate mai sus reprezintă variabilele independente (sau variabilele de răspuns).

Ca variabile predictor, se folosesc următoarele mărimi:

- Coordonatele X și Y ale punctelor din care s-au extras mostrele de sol (ca sistem de reprezentare a acestor coordonate se folosește proiecția stereografică 70);
- Adâncimea de la care s-au extras mostrele de gudron acid (cm). Aceste mostre s-au extras fie de la adâncimea de 0,3 m fie de la 0,5 m.

Algoritmul de lucru al programului dezvoltat a parcurs următorii pași [168]:

- Încărcarea bazei de date de învățare în memoria calculatorului;
- Determinarea variabilelor predictor (datelor de intrare), a variabilelor răspuns (datelor de ieșire) și selectarea acestora din datele încărcate;
- Împărțirea datelor din baza de date de învățare în date de antrenare și date de test;
- Selectarea modelului matematic potrivit pentru datele avute la dispoziție, dintr-o serie de modele posibile, denumite modele candidat;
- Antrenarea fiecărui model candidat și determinarea modelului cel mai potrivit, în funcție de un criteriu prestabilit;
- Testarea preciziei de estimare a modelului matematic ales folosind datele de test.

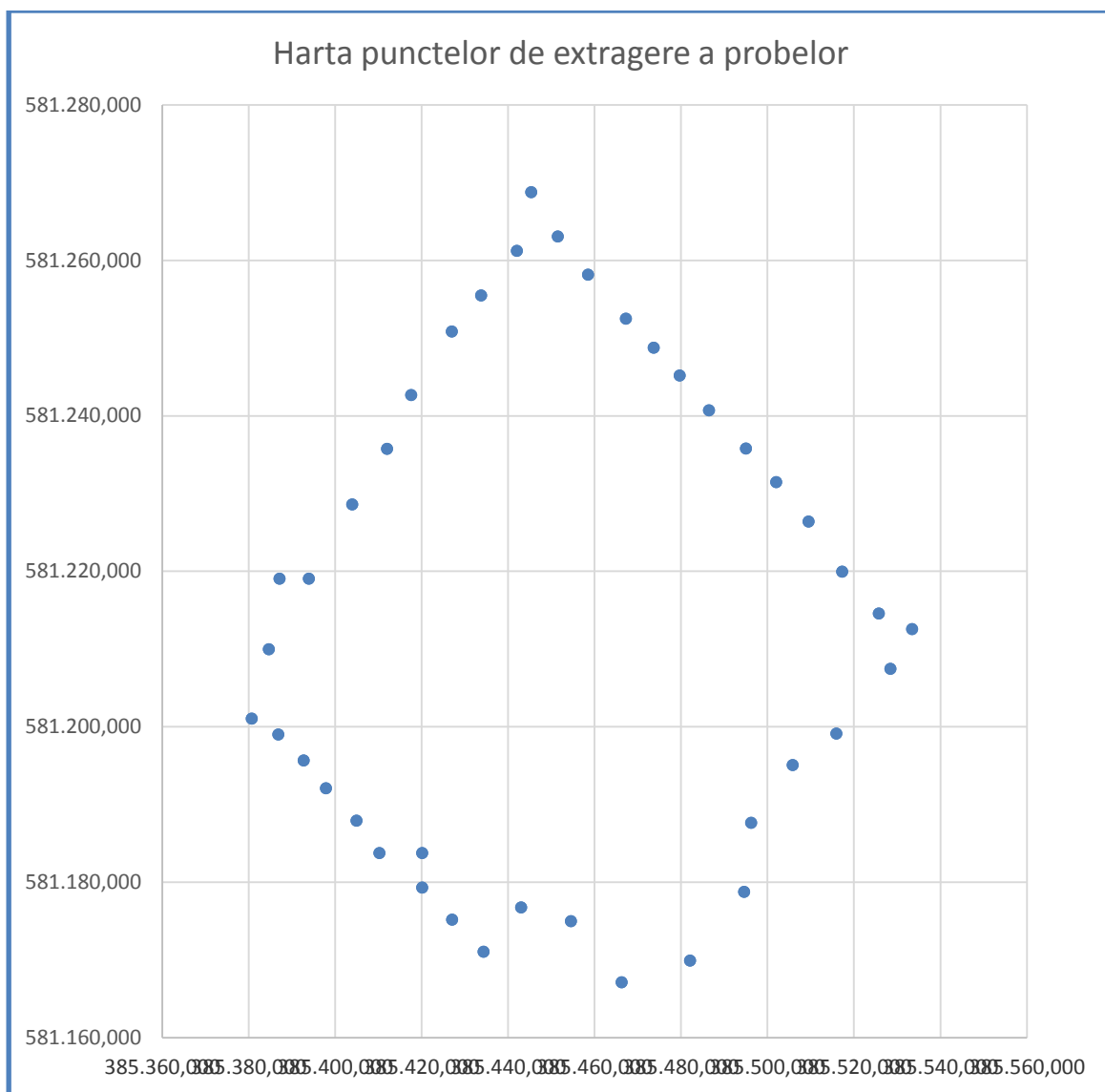


Figura 5.1. Amplasarea punctelor de prelevare a probelor de gudron acid

Din analiza rezultatelor obținute se poate observa faptul că modelul matematic ales oferă precizii adecvate ale proprietăților menționate. Diferențele dintre valorile reale și cele estimate pot fi puse pe seama numărului de mostre avute la dispoziție și pe seama factorului aleatoriu din împărțirea setului de date prelucrate în date de antrenament și date de test.

Pentru a utiliza instrumentul informatic conceput, utilizatorul trebuie să introducă datele de intrare noi, care să aibă aceeași structură și ordine ca și variabilele predictor folosite la antrenare. Programul va tipări variabilele de răspuns în aceeași ordine care a fost stabilită în momentul procesului de antrenare.

Indiferent de metoda aleasă, tehnicile de *Machine Learning* se dovedesc a fi utile și eficiente în probleme de estimare/ predicție, atunci când nu este pus la dispoziție vreun model matematic. Datorită progreselor în ceea ce privește viteza de

calcul și capacitatea de memorare a sistemelor din calcul din prezent, se poate lucra cu un volum imens de date, fapt ce poate spori precizia estimărilor [177].

5.2 INSTRUMENT INFORMATIC PENTRU A ESTIMA PROPRIETĂȚILE MOSTRELOR NOI DE GUDRON ACID FOLOSIND AUTOMATIC MACHINE LEARNING. DESCRIERE ȘI REZULTATE

Similar cazului expus în subcapitolul 6.1, a fost creat un instrument informatic pentru estimarea proprietăților mostrelor noi de gudron acid. Principala diferență pe care o

Variabilele predictor și cele de răspuns sunt menționate în subcapitolul 6.1, deci nu mai vor fi reluate în acest subcapitol.

Instrumentul informatic dezvoltat efectuează pașii care vor fi prezentați în teză și [178].

După cum a fost menționat mai sus, algoritmul prezentat a fost folosit pentru fiecare variabilă de răspuns, separat. Rezultatele obținute sunt prezentate detaliat în teză.

Rezultatele obținute pentru valorile pH-ului inițial sunt prezentate în Tabelul 5.1 - [178]:

Tabelul 5.1. Valorile criteriilor de performanță pentru seturile de antrenare și de test pentru pH inițial

Metoda de normalizare	Criteriu	Cel mai bun algoritm	Valoare pe setul de antrenare	Valoare pe setul de test
Standard	MAE	Gradient Boosting	0.3836	0.2018
Standard	RMSE	Gradient Boosting	0.524	0.2574
Minmax	MAE	Gradient Boosting	0.3836	0.2018
Minmax	RMSE	Gradient Boosting	0.524	0.2574

Din Tabelul 5.1 se poate vedea că, pentru a estima valoare pH inițial, nu au o mare importanță nici metoda de normalizare și nici criteriul ales.

Rezultatele obținute pentru conținutul de THP al gudronului acid sunt prezentate în Tabelul 5.2:

Tabelul 5.2. Valorile criteriilor de performanță pentru seturile de antrenare și de test pentru conținutul de THP

Metoda de normalizare	Criteriu	Cel mai bun algoritm	Valoare pe setul de antrenare	Valoare pe setul de test
Standard	MAE	K-neighbors	59842.65	71864.85
Standard	RMSE	Orthogonal Matching Pursuit	75832.14	95668.57
Minmax	MAE	K-neighbors	59842.65	71864.85
Minmax	RMSE	Orthogonal Matching Pursuit	74026.66	95668.57

Din Tabelul 5.2 se poate observa că există doi algoritmi care oferă cea mai bună soluție, în funcție de criteriul ales. Algoritmul celor mai apropiați vecini oferă cea mai bună estimare dacă se urmărește minimizarea MAE. În caz contrar, algoritmul potrivit este Orthogonal Matching Pursuit.

Rezultatele obținute pentru cantitatea inițială de metale și As sunt date în tabelele 6.7. – 6.12.

Pentru a face mai sugestive performanțele obținute cu ajutorul instrumentului informatic de AutoML, au fost prezentate câteva dintre graficele ce arată valorile reale și cele estimate pentru datele de test. Deoarece numărul acestora este mare (egal cu numărul de rânduri au fost prezentate câteva, mai precis graficele obținute prin utilizarea normalizării standard și MAE ca și criteriu de optimizare. De asemenea, pentru o interpretare mai bună a rezultatelor, a fost tipărit și coeficientul de corelare R^2 . Acesta este un număr între -1 și 1, care arată gradul de corelare al celor două mărimi. Motivul alegerii coeficientului de corelare este acela că interpretarea rezultatelor este mai ușoară: cu cât este mai mare valoarea acestui coeficient, cu atât corelarea dintre ele este mai puternică.

O comparație grafică între valorile experimentale și prezise ale pH-ului este prezentată în Figura 6..

5.3 CONCLUZII - CAPITOLUL 6 - ESTIMAREA PROPRIETĂȚILOR GUDROANELOR ACIDE EXTRASE DIN BATALURI FOLOSIND MACHINE LEARNING ȘI AUTOMATIC MACHINE LEARNING. STUDIU COMPARATIV

Prima etapă în tratarea acestor gudroane acide este determinarea proprietăților acestuia. Acest capitol prezintă un program software care utilizează Machine Learning pentru a estima proprietățile reprezentative selectate ale gudroanelor acide (pH, hidrocarburi petroliere totale - TPH, metale și cianuri). Programul testează cinci modele de învățare automată (Regresie liniară, Ridge, Lasso, Elastic net și Decision Tree) și îl alege pe cel cu cea mai bună acuratețe, reprezentat de Eroare medie. Algoritmul ales este utilizat în continuare pentru estimarea proprietăților. Setul de date folosit pentru antrenament are 82 de puncte experimentale cu valori continue, unice, care conțin coordonatele și adâncimea probelor de gudron acid și proprietățile acestora.

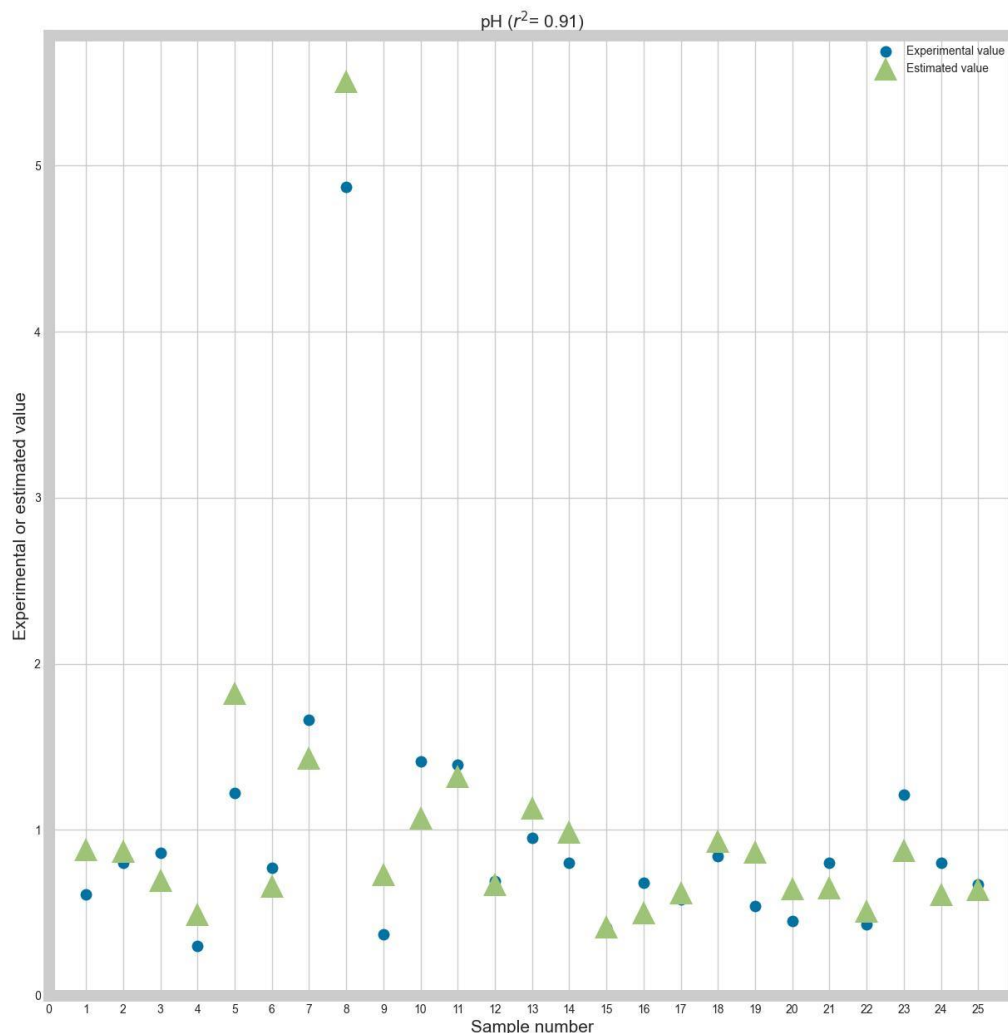


Figura 6.11. Comparație dintre valorile reale și estimate a pH-ului.

Rezultatele studiului au arătat că regresia Lasso oferă cea mai bună precizie, în raport cu setul de date disponibil. Aceasta este prima investigație de acest fel asupra gudroanelor acide din literatura de specialitate și, prin urmare, justifică noutatea studiului actual. Software-ul dezvoltat economisește timp și energie, deoarece nu mai este necesară determinarea experimentală a proprietăților poluante ale gudroanelor acide. De asemenea, metoda prezentată aici poate fi adaptată conform setului de date de antrenament.

Acest capitol a prezentat o metodă de a utiliza ML pentru estimarea proprietăților gudroanelor acide, știind coordonatele geografice ale locului de unde au fost extrase.

Au fost dezvoltate două instrumente informatice, unul pentru ML și altul pentru AutoML. Acestea au arătat rezultate și performanțe diferite, principala diferență fiind modul diferit de selecție a algoritmilor candidat.

Rezultatele arată că corelația dintre datele experimentale și cele estimate datele pot fi îmbunătățite, mărinđ baza de date dantrenament. Pe baza unei căutări exhaustive efectuate de autor, studii similare în estimarea proprietăților gudronului acid care iau în considerare aplicațiile de învățare automată nu au fost publicate în literatură. În plus, cu măsuri de sprijin, cum ar fi politicile de date deschise și integrarea datelor, AI/ML posedă potențialul de a revoluționa practica remedierii site-urilor contaminate.

Cele două instrumente informatice pot fi perfecționate, câteva sugestii în acest sens fiind menționate anterior.

Capitolul 6. CONCLUZIILE REFERITOARE LA CERCETĂRILE REALIZATE, CRITERIILE DE CALITATE, DATE PRIVIND DISEMINAREA REZULTATELOR, BIBLIOGRAFIE ȘI ANEXE

6.1 CONCLUZII GENERALE REFERITOARE LA CERCETĂRILE REALIZATE

Prin prezenta teză, „*CERCETĂRI PRIVIND IDENTIFICAREA, CARACTERIZAREA, TRATAREA DEȘEURILOR ȘI REZIDUURILOR DIN INDUSTRIA DE PETROL*”, au fost îndeplinite principalele obiective științifice propuse, tratate și analizate în cele două părți ale lucrării, teoretică și experimentală.

O primă realizare generală este cercetarea teoretică *Stadiul cunoașterii privind identificarea, caracterizarea și tratarea deșeurilor și reziduurilor din industria de prelucrare a petrolului* care s-a efectuat în prima parte a tezei, cu sinteza datelor din literatura de specialitate rezultând următoarele concluzii principale:

- dintre numeroasele deșeuri specifice industriei de prelucrare a petrolului o importanță și o particularitate aparte prezintă gudroanele acide
- revizuirea studiilor asupra gudroanelor acide a arătat că impactul asupra mediului al gudroanelor acide nu a fost explorat pe deplin și componenții gudronului acid obținut și publicat de diverșii cercetători diferă foarte mult
- din diversele studii publicate și accesate nu a fost posibilă identificarea unor asemănări semnificative în ceea ce privește compoziția masică a gudroanelor acide de proveniență, perioadă de depozitare și locații diferite.

- tehnologiile aplicate în trecut, dar și cele mai recente, novative, utilizate în vederea remedierii solurilor contaminate cu produse petroliere, au propriile avantaje și dezavantaje, cu limitări specifice legate de îndepărtarea conținutului total de hidrocarburi petroliere (THP) și metale din solurile contaminate cu deșeuri petroliere, inclusiv gudroane acide
- studiile de tratabilitate specifice unui batal cu gudroane acide, studii efectuate în laborator și/sau pe teren, oferă informații valoroase necesare pentru a evalua fezabilitatea și a stabili ulterior proiectarea tratamentului aplicat.
- studiul teoretic, confirmat ulterior de cel experimental, în laborator, a demonstrat că deșeurile petroliere de orice natură (cu atât mai mult gudroanele acide) dacă nu pot fi valorificate trebuie să fie stabilizate înainte de depozitare. Prin urmare, reactivii de neutralizare și stabilizare utilizați trebuie să lege chimic sau fizic deșeurile, astfel încât acestea să nu fie expulzate de tensiunile de consolidare sau anumiți componenți să fie extrași de percolarea descendentă datorată precipitațiilor
- în concluzie, cercetarea literaturii a demonstrat că orice contribuție privind identificarea și elaborarea unor tehnologii mai eficiente și mai durabile, chiar personalizată, care să contribuie la remedierea calității solurilor contaminate cu gudroane acide, este bine venită.

În cadrul *Capitolului 3 - Metodologia cercetării. Materiale, metode, tehnici experimentale și aparatura de cercetare* s-au realizat:

- descrierea detaliată a ansamblului complex de metode, tehnici și instrumente cu ajutorul cărora prezenta cercetare realizează evidențierea elementelor esențiale, semnificative ale domeniului cercetat.
- identificarea și prezentarea cu claritate și în detaliu a procedurilor de lucru, aplicarea lor și cele de obținere a rezultatelor cercetării, cu utilizarea unor metode de cercetare cantitative, care să permită în final sintetizarea rezultatelor cercetării și găsirea celui mai bun mod de raportare a rezultatelor cercetării.

Prin cercetările realizate în *Capitolul 4 Studiul experimental 1 - Cercetări preliminare privind identificarea și analiza unor rezidii/deșeuri petroliere*, deși au inclus deșeuri destul de eterogene, în ceea ce privește proveniența și apoi, corespunzător compoziția, s-au adus următoarele contribuții:

- realizarea unui studiu preliminar cu identificarea, alegerea și analiza și unor deșeuri reprezentative (șlam de pe fundul rezervoarelor din rafinărie, nămol din stații de epurare și gudron acid), posibile materiale reziduale depozitate în batalele de gudroane acide din rafinărie

- aplicarea unui program complex de analiză conform metodelor și procedurilor de lucru descrise detaliat în Capitolul 3 din care s-au obținut informații privind pH-ul, conținutul de parte organică-petrolieră - TPH, conținutul de metale din grupul Pb+Cd+Cu+Cr+Ni+As. Prezența sulfurii și clorului în cele trei deșeuri reprezentative, se explică prin faptul că, în fiecare deșeu analizat partea organică este preponderentă (depozitare țiței în cazul șlamului, deversare țiței din procesele de extracție în cazul batalelor din zona Bucea), iar cele două elemente fie însoțesc țițeiul extras (cazul clorurilor) fie sunt conținute în țiței (cazul sulfurii). Cercetările au arătat că pentru cele trei deșeuri (șlam petrolier, nămol și gudron acid Bucea) metalele sunt prezente, în anumite concentrații, ele provenind fie din țițeiul inițial, fie din procesele ulterioare la care a fost supus țițeiul și produsele sale pe tot parcursul rafinării
- confirmarea faptului că gudroanele acide pot avea compoziții diferite. Astfel, analiza complexă SARA a gudronului acid de Bucea, cu cca 60% masă produs organic, evidențiază o repartitie a compușilor petrolieri (hidrocarburi saturate cca 20 % masă, hidrocarburi aromatice cca 25 % masă, rășini cca 40 % masă, asfaltene cca 15 % masă), demonstrând faptul că în batalul Bucea au fost depozitate preponderent reziduuri rezultate din extracția țițeiului și mai puține gudroane acide de la rafinarea produselor petroliere cu acid sulfuric.

În Capitolul 5 - *Studiul experimental 2 - Analiza, evaluarea și stabilizarea gudroanelor acide dintr-un batal de depozitare* autoarea tezei a parcurs următoarele etape:

- pe baza informațiilor din literatură, corelate cu realizările practice, s-a căutat o tehnologie de tratare a gudronului acid studiat, tehnologie bazată pe caracterizarea materialului contaminat netratat și evaluarea performanței tehnologiilor în diferite stadii
- dintre tehnicile de remediere identificate, descrise și analizate în capitolul de literatură, s-a ales și aplicat o metodă rapidă, prietenoasă cu natura și economică și anume tehnologia de stabilizare-încapsulare (S/Î) care constă în tratarea deșeurii de tip gudronu acid prin care se restricționează eliberarea, în special, de apă, compuși petrolieri și metale ca și accesul apei la aceste substanțe contaminante [134].
- stabilirea tehnologiei de reabilitare și evaluarea fezabilității acesteia s-a făcut prin studiul analitic în laborator. Testele de tratabilitate obținute în laborator au permis evaluarea tehnologiilor înainte de selecție, cât și pentru a propune parametrii de proiectare a procesului și extinderea ulterioară pentru implementare la scară macro, de teren

- aplicarea unei proceduri experimentale care a luat în considerare parametrii reprezentativi (tipul deșeurii/gudronului, specificațiile acestuia, potențiale emisii în aer de COV, praf și mirosuri, materialele și lianții necesari ș.a.), prelevarea de probe de gudron acid din Batalul GA, amestecarea și omogenizarea probelor și urmărirea indicatorilor: pH, THP, conținut de metale grele (Pb+Cd+Cu+Cr+Ni) și As, cianuri, cloruri, DOC, Sulfați
- formularea, pregătirea și testarea mai multe rețete de tratare a probelor de gudron acid prelevate de pe amplasamentul Batalului GA în condițiile în care analizele au evidențiat faptul că gudronul acid nu are o compoziție uniformă, iar valorile principalilor indicatori analizați au fost superioare celor legale. Au fost testate mai multe rețete de tratare, dintre care în final s-au reținut 3 rețete reprezentative (Tabelul 4.3).
- examinarea distribuției aditivilor în amestecul final, ca și a proporției de amestec a acestora, în cele 3 rețete distincte, evidențiază:
- concentrații constante de aditivi de întărire, absorbant și hidroxid de sodiu (cca 1% fiecare)
- cantități variabile de emulgator, sintetizat de autor (1; 3,5 respectiv 4%)
- creșterea concentrației de ciment (de la 3% la rețeta 1 la 8% la rețeta 3)
- oxidul de calciu adăugat variază de la concentrația de 8% în cazul primei rețete la 7% în formula rețetei 3
- creșterea concentrației de bentonită (de la 1% - rețeta 1 la 2,8% la rețeta 3)
- se remarcă o creștere relativ constantă pentru metasilicatul de sodiu (0,30%, 0,50% respectiv 0,80% - rețeta 3)
- s-a constatat că eficiența rețetei este influențată nu numai de valorile THP-ului și pH-ului, ci și de ceilalți indicatori, inclusiv concentrațiile diverselor metale. De aceea, în cazul în care aplicarea rețetei alese nu a condus la scăderea concentrațiilor sub limitele prevăzute în Ordinul 95/2005, se aplică una dintre celelalte două rețete. În cazul în care nici cea de-a doua rețetă nu dă rezultatele scontate, se utilizează cea de-a treia rețetă
- după finalizarea tratamentului în laborator, gudronul stabilizat se prezintă sub formă de bloc compactat, iar valorile poluanților identificați în levigatul acestuia se încadrează în valorile maxime admise conform Ordinului 95/2005
- evaluarea capacității de scurgere/leșiere a metalelor din grupul Pb+Cd+Cu+Cr+Ni și a As din materialul stabilizat și încapsulat deoarece încapsularea gudronului acid reduce mobilitatea substanțelor toxice transportate, dar nu există nicio garanție că materialele toxice stabilizate nu sunt eliberate din gudronul tratat, mai ales după ce gudronul este deteriorat sau contactat cu agenți corozivi. Stabilirea eficacității procesului

de stabilizare/încapsulare aplicat pentru gudronul din Batalul GA fiind dificil de estimat, ea putând fi evaluată prin efectuarea în laborator a testelor de leșiere

- validarea rețetelor propuse și aplicate categoriilor de gudroane acide s-a făcut prin încadrarea indicatorilor levigatului obținut din gudronul acid tratat sub valorile maxime admise pentru levigatul obținut din gudron conform Ordinului 95/2005.
- studiul de laborator efectuat și prezentat detaliat în prezenta teză, după validarea rezultatelor de leșiere permite extrapolarea și aplicarea procedurii de stabilizare – încapsulare la scară macro-in situ.

În Capitolul 6 - *Prelucrarea statistică a datelor experimentale prin utilizarea inteligenței artificiale și a Data Science pentru predicția proprietăților gudroanelor acide din bataluri* a fost creat un Instrument informatic care a avut ca scop estimarea proprietăților unei probe de gudron acid extrasă dintr-un anumit punct din batal, punct exprimat prin următoarele caracteristici:

- Coordonatele sale geografice obținute utilizând proiecția stereografică 70;
- Adâncimea de la care au fost extrase probele, exprimată în centimetri (5 cm respectiv 30 cm).

Proprietățile estimate ale probei de gudron acid sunt:

- pH-ul inițial al mostrei de gudron acid;
- Conținutul de THP al gudronului acid (mg/kg);
- Cantitatea inițială de plumb (mg/kg);
- Cantitatea inițială de cadmiu (mg/kg);
- Cantitatea inițială de cupru (mg/kg);
- Cantitatea inițială de crom (mg/kg);
- Cantitatea de nichel din gudronul acid (mg/kg);
- Cantitatea inițială de arsen din gudron acid (mg/kg);
- Cantitatea inițială de cianuri (mg/kg).

Din mai multe modele matematice candidate, a fost selectat modelul matematic potrivit care s-a făcut prin compararea erorii medii absolute calculată între valorile reale și cele estimate ale proprietăților mostrelor de gudron acid folosite ca date de test. S-a utilizat modelul matematic care a oferit valoarea minimă a erorii medii absolute. În final, au fost reprezentate grafic valorile reale și cele estimate ale proprietăților mostrelor de test pentru gudronul acid.

6.2 CONCLUZII. SEMNIFICAȚIA PRACTICĂ A REZULTATELOR OBȚINUTE

În cadrul acestei teze de doctorat, din punctul de vedere al contribuțiilor proprii și originale, pot fi menționate următoarele:

- Materialele selectate și prezentate furnizează date importante despre stadiul managementului tehnologic, dar și ecologic, al gudroanelor acide din rafinării.
- Colectarea și prezentarea datelor necesare privind identificarea, compoziția și caracterizarea deșeurilor petroliere
- Investigarea succintă generală a variantelor actuale de valorificare/tratare a reziduurilor petroliere, cu evidențierea progreselor recente.
- Identificarea, alegerea și condiționarea deșeurilor petroliere/reziduurile reprezentative ce vor fi incluse în testele experimentale (șlam, nămoluri de la stația de epurare și gudroane acide)
- Efectuarea de teste și analize de laborator în vederea caracterizării inițiale a deșeurilor și reziduurilor petroliere, dar și a produselor tratate finale ce vor fi aduse la conținuturi de poluanți conform normelor actuale de mediu
- Caracterizarea deșeurilor și reziduurilor petroliere, dar și a produselor tratate finale, prin determinarea următorilor indicatori cheie: pH-ul, conținutul de THP, metale, cloruri, Carbon Organic Dizolvat (COD), Sulfati, Total Solide Dizolvate (TDS), conținutul Carbon Organic Total (TOC) Pentru gudroanele acide studiate și tratate au fost efectuate analize specifice în conformitate cu *Ord 95:2005 – Stabilirea criteriilor de acceptare și procedurile preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri* pentru a putea fi depozitate și acceptate în depozite, deșeurile trebuie să îndeplinească anumite caracteristici chimice. Determinările analitice s-au făcut după cele mai recente metode standardizate
- Efectuarea de studii experimentale privind caracterizarea și evaluarea variantelor de condiționare a deșeurilor/reziduurilor petroliere prin alcătuirea originală a amestecului de reactivi, proiectat în proporțiile corecte și în conformitate cu designul amestecului determinat prin încercări, amestecarea omogenă a reactivilor cu materialele contaminate în proporțiile corecte și eșantionarea materialelor tratate pentru a verifica conformitatea cu specificațiile de performanță ale tehnologiei S/Î
- Formularea de rețete de tratare a gudroanelor acide din Batalul GA pentru stabilizare/încapsulare și testarea rețetelor de tratare a deșeurilor tip gudroane acide din batalul studiat
- Validarea procesului de tratare prin stabilizare-încapsulare a gudroanelor acide prin efectuarea testului de levigare. Testele de levigare s-au efectuat

în conformitate cu SR EN 12457-2/2003 – *Caracterizarea deșeurilor. Levigare. Test de verificare a conformității pentru levigare a deșeurilor granulare și a nămolurilor*

- Valorificarea studiului de laborator efectuat și prezentat detaliat în prezenta teză prin extrapolarea și aplicarea procedurii de stabilizare – încapsulare la scară macro-*in situ*. A fost concepută schema bloc de tratare a gudronului acid, varianta *in situ*, cu următoarele faze tehnologice: alimentarea materialului supus tratării, dozarea agenților de tratare, aerare, omogenizare; încălzirea și menținerea temperaturii constante de tratare, controlul parametrilor tehnologici în timpul procesului de tratare, extragerea produsului tratat
- Conform prezentei cercetări aplicarea la scară macro a procedurii pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid cu valori TPH sub 200.000 mg/kg, ar permite scăderea conținutului de metale din grupul considerat metale grele (Pb+Cd+Cu+Cr+Ni) și As sub limitele impuse și a DOC sub 1000 mg/kg s.u.
- Valorificarea studiului experimental dezvoltat în teză la scară macro prin elaborarea și descrierea unui procedeu practic din punct de vedere comercial și economic, bazat pe rețete originale, pentru remedierea *in situ* a batalelelor ce conțin gudroane acide (v. *Brevetul Internațional*: WO/2021/221524 - COMPOSITION AND PROCESS FOR IN SITU TREATMENT OF ACID TAR AND CONTAMINATED SOIL, WO - 04.11.2021, Int.Class [B09C 1/00](#) Appl.No PCT/RO2021/000002 Applicant TITA WO - 04.11.2021 și *Brevetul național*: RO134684 Titlul invenției: COMPOZIȚIA ȘI PROCESUL DE STABILIZARE ȘI ÎNCAPSULARE A GUDRONULUI ACID ȘI A SOLULUI CONTAMINAT *SITU*).
- Teza de doctorat, articolele științifice publicate, ca și invențiile aferente, prezintă și subliniază avantajul unei tratări eficiente atât a gudroanelor acide dar și integrat, *in situ* a unor zone extinse și contaminate heterogene atât cu compuși anorganici, cât și organici și ionici (metale grele)
- În partea experimentală a lucrării autoarea și-a adus propria contribuție la demersul științific privind titlul și obiectivele tezei. Prin urmare, s-a dovedit odată în plus necesitatea studiului experimental riguros și etapizat, a alegerii corecte a unei metodologii de evaluare și apoi de stabilizare, precum și a influenței parametrilor de proces asupra stabilizării gudronului acid tratat
- Tot ca o contribuție personală în cadrul prezentei teze se poate remarca evaluarea costurilor de stabilizare-încapsulare a gudronului acid din batalul studiat, costuri rezultate din aplicarea rețetelor de tratare formulate

- Rezultatele obținute în urma acestei teze au demonstrat aplicabilitatea și complementaritatea unor tehnici analitice care să arate comportarea contaminanților din gudronele acide, concomitent cu furnizarea de informații utile necesare în planificarea unei metode eficiente de gestionare și eliminare a gudronelor acide
- Corelarea reducerii valorilor concentrațiilor de DOC, TPH, pH-ului și a concentrațiilor de metale grele (Pb+Cd+Cu+Cr+Ni) și As din gudronul acid supus tratării cu valorile concentrațiilor aditivilor și ingredientelor din rețetele optime de stabilizare- încapsulare
- Cercetarea desfășurată de doctorand a evidențiat în mod clar utilitatea cercetărilor experimentale și metodelor specifice domeniului inginerie chimică și științei materialelor. Un element extrem de important este faptul că rezultatele prezentei teze de doctorat aduc elemente concrete în sprijinul introducerii aspectelor referitoare la variantele de aplicare a tehnologiei S/Î, în expertizarea tratării gudroanelor acide.
- Lucrarea de doctorat prezintă informații științifice publicate în premieră privind corelarea valorilor pH-ului cu concentrațiile de TPH și metale grele (Pb+Cd+Cu+Cr+Ni) și As în urma aplicării unui proces complex de neutralizare, stabilizare și încapsulare a gudronului acid dintr-un batal de la o rafinărie din România
- Teza compensează datele privind gudroanele acide din batalurile din rafinării, în literatura de specialitate existând numai date parțiale privind pH-ul, conținutul de hidrocarburi și metale grele în solul contaminat din zona rafinăriilor de petrol și cu atât mai puțin în gudroanele acide. Nu există date disponibile cu privire la nivelul concentrațiilor de hidrocarburi și metale grele din batalurile de gudron acid, înainte de tratamentul de remediere, iar aceste date lipsesc aproape complet pentru batalurile supuse proceselor de remediere. Au existat numeroase studii în întreaga lume privind analiza calitativă, prevenirea și controlul și remedierea poluării solului; cu toate acestea, au existat puține studii privind analiza cantitativă a poluării solului cu gudroane acide.
- Teza își aduce o contribuție importantă la estimarea conținutului de metale grele din sol din batalurile de gudroane acide, atât înainte de aplicarea tehnologiei de remediere, dar și după stabilizare/încapsulare (prezența în eluat).

6.3 DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE

În perspectivă, se urmărește îndeplinirea obiectivelor viitoarelor cercetări:

- Evaluărilor bazate pe leșiere și analize chimice să li se adauge utilizarea tuturor analizelor microscopice în studiile privind performanța pe termen lung a tehnologiilor S/Î în tratarea gudroanelor acide din industria de petrol
- Tehnicile de extracție clasice (ex. Soxhlet), deja aplicate, să fie completate și comparate cu noi tehnici (ex. extracția cu ultrasunete, microunde) valorificându-se astfel avantajele așteptate legate de reducerea timpilor de tratare, extracție, a cantității de aditivi, de utilizarea ca aditivi a unor deșeuri.
- Cercetarea complexă care pe lângă analizele concentrate până în prezent, în principal, pe componentele anorganice ale gudronului, să adauge și o analiză organică a levigatelor, în condițiile în care testele de leșiere ar avea un caracter mai realist, efectuându-se pe loturi cu condiții ajustate (timp de agitare, raport apă-solid, temperatură etc.)
- Pentru partea de prelucrare statistică se va căuta analiza mai multor modele matematice candidate, cât și a funcției de evaluare și va fi ales modelul matematic cu valoarea minimă a erorii medii absolute.

BIBLIOGRAFIE

1. Hobson, G. D., Pohl, W., *Modern Petroleum Technology Part II*, John Wiley & Sons, New York, 1973.
2. Riazi, .M. R., *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, First Edition, Printed in Philadelphia, PA January 2005.
3. Speight, J.G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 5th Edition, Boca Raton, CRC Press, 2014.
4. Onuțu, I., *Fabricarea combustibililor petrolieri ecologici. Scheme complexe de rafinării*, Editura UPG, 2001.
13. Onuțu, I., **Tita, Mihaela**, *Soil contamination with petroleum compounds and heavy metals- case study*, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, *Environmental Engineering*, Vol. VII, 2018, 140-145.
15. U.S. EPA HPV Challenge Program, Category Assessment Document for Reclaimed Petroleum Hydrocarbons: Petroleum HPV Testing Group, *Residual Hydrocarbon Wastes from Petroleum Refining Consortium Registration #1100997* American Petroleum Institute, Washington, DC 20005, August 30, 2010.
16. Vdovenko, S., Boichenko, S., and Kochubei, V., Composition and Properties of Petroleum Sludge Produced at the Refineries, *JCCT*, Vol. 9, No. 2, 2015.
23. ***Environmental Protection Agency, *European Waste Catalogue and Hazardous Waste List*, EPA, Ireland, 2002.
24. Khan, E., Huang, C., Brian E. Reed, B., *Hazardous Waste Treatment Technologies*, doi:10.2175/106143006119422.
25. Reis, E., Lodolo, A., Miertus, S., *Survey of sediment remediation technologies*, International Centre for Science and High Technology, 2007.
27. Asia, I., Enweani, O., Eguavoen, I., B., Characterization and treatment of sludge from the petroleum industry, *African Journal of Biotechnology*, Vol 5 (5), pp.461-466, 1 March 2006.
28. Priestly AT (1991). Report on Sewage Sludge Treatment and Disposal-Environmental Programs and Research Needs from an Australian Perspective. CSIRO, *Division of chemicals and Polymers*. pp. 1-44.
29. Habibi, S., A new electrokinetic technology for revitalization of oily sludge, PhD thesis, Montreal, 2004. Pag 17 si 24.
30. Paíga, P., Mendes, L., T. Albergaria, J., Matos, C., Determination of total petroleum hydrocarbons in soil from different locations using infrared spectrophotometry and gas chromatography, *Chemical Papers* 66 (8) 711-721 (2012).
31. Gopang, I., H. Mahar, H., Jatoi, A.S., K.S., Akhtar, K.S. M. Omer, M., Azeem, S., Characterization of the sludge deposits in crude oil storage tanks, *Journal of Faculty of Engineering & Technology*, Vol. 23, No. 1, 2016.
32. Niu, A., Sun, X., Lin, C., Trend in Research on Characterization, Environmental Impacts and Treatment of Oily Sludge: A Systematic Review, *Molecules* **2022**, 27(22), 7795; <https://doi.org/10.3390/molecules27227795>
33. ***Guidance for remediation of petroleum contaminated sites, Toxics Cleanup Program, Publication No. 10-09-057.
56. Mulligan, C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*; 60 193-207. *Soil Contamination with Heavy Metals and Petroleum Derivates: Impact on Edaphic Fauna and Remediation Strategies*.

57. Milne, D. D. (1985). Acid tar: production, treatment and disposal. MSc thesis, Department of Civil Engineering, Imperial College of Science and Technology, University of London, 75pp.
58. McNeil, D., Coal Carbonisation Products, in: D.D. Milne, A.I. Clark, R. Perry (Eds.), Acid Tars: Their Production, Treatment and Disposal in the UK, vol. 4, *Waste Manage. Res.*, 1986, pp. 407–418.
59. Cluer, A., Acid sludge, its utilisation and disposal, *J. Inst. Petr.*, 1952.
60. Squire, S.E., Pidgorn D.G. and Jones P.C., Acid sludge, its utilisation and disposal (Sludge disposal by burning), *J. Inst. Petr.*, 1952.
61. Hao, X., Smith, C. Physical and chemical properties of acid tars. Consoil 2005, 9th International FZK / TNO *Conference on Soil-Water Systems*, Bordeaux Convention Center, Bordeaux France.
62. Nancarrow, D.J., Slade, N.J., Steeds, J.E., Land Contamination: Technical Guidance on Special Sites: Acid Tar Lagoons, *R&D Technical Report P5-042/TR/04*, WS Atkins Consultants Limited, 2001.
63. Frolov, A.F., Aminov, A.N., Timrot, S.D., Composition and properties of acid tar and asphalt produced from acid tar, *Chem. Tech. Fuels Oils* 17 (1981) 284–288.
64. Puring, M. N., Neyaglov, A.V., Kruglova, T.A., Bituleva, N.A., Gorbacheva, N.A., Startsev, Y.V., Composition of acid tars from production of oils, *Chem. Tech. Fuels Oils* 26 (1990) 32–35.
65. Banks, D., Nesbit, N.L., Firth, T. Power, S., Contaminant Migration from Disposal of Acid Tar Wastes in Fractured Coal Measures Strata, Southern Derbyshire, *Special Publication*, vol. 128, Geological Society, London, 1998, pp. 283–311.
66. Slater, D., Boys from the Black Stuff, *SUSTAIN' Built Environ. Matters* 4 (2003) 39–40.
68. SUBR: IM, Work Package H: “Restoration of Acid Tar Lagoons”, available on the internet at: <http://www.acidtarlagoons.org.uk/ACIDTARS.htm>, last accessed January, 2008.
71. Neuwenhuis, E.V., Acid sludge its utilisation and disposal (Hidrolisis and reconcentration), *J. Inst. Petr.*, 1952.
75. *** *Cartea de operare a instalatiei Rafinația Acidă din Rafinăria Astra S.A.*, 1979.
76. Cerchez, V.T., Deutsch, L., *Contribuții la valorificarea gudroanelor acide*, Institutul de Cercetări Petrolifere, București, 1957.
77. Zeng, X., Ichiro, U., Naruse, I., Wang, F., Zhennan, H., Guangwen, X., Recent progress in tar removal by char and the applications: A comprehensive analysis, *Carbon Resources Conversion*, Volume 3, 2020, Pages 1-18.
78. Brebeanu, Gh., Cap. 10, Deșeuri în «*Poluare și protecția mediului în petrol și petrochimie*», - coord.: C. Ionescu, C., Ciuparu, D., Dumitrașcu, Gh., Editura Brilliant, București, 1999.
79. Antonescu, N., Polizu, R., s.a. *Valorificarea energetică a deșeurilor*, Editura Tehnică, București 1988
82. Kolmakov, G.A., Grishin, D.F., Zorin, A.D., Zanozina V.F., Environmental aspect of storage of acid tars and their utilization in commercial petroleum products (review), *Petroleum Chemistry* – 2007. – Vol.47. – No. 6. – P.379-388.
91. Leonard, S., Stegemanna, J., Amitava, R., Characterization of acid tars, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 382–392
105. Kolmakov, G.A., Zanozina, V.F., Karataev, E.N., Grishin, D. F., Zorin, A.D., Group analysis of acid tars, *Pet. Chem.* 46 (2006) 16–21.
107. Nesbit, N.L., Mallet, S.H., Pollard, S.J.T., Resolving the heterogeneity of tarry waste during the investigation of acid tar pits, *Soil Environ.* 5 (1995) 243–244.
112. Nichol, D. 2000. Geo-engineering problems at Hoole Bank acid tar lagoon, Cheshire, UK. *Land Contamination & Reclamation*, 8, 167-173.

120. ***SR EN 12457-2 Caracterizarea deșeurilor – Levigare - Test de verificare a conformității pentru levigarea deșeurilor granulare și a nămolurilor. Partea 2: Test cu o etapă pe șarjă la raportul lichid-solid de 10 l/kg pentru material cu dimensiunea particulei sub 4 mm (fără sau cu reducerea dimensiunii)
126. Bates, E., and Hills, C., *Stabilization and Solidification of Contaminated Soil and Waste: A Manual of Practice*, September 2015.
155. CDM Smith 2014, *Memoriu de prezentare “Remedierea și reabilitarea bataurilor cu gudroane acide din cadrul Rompetrol Rafinare SA –Rafinăria Vega”*.
156. Raport privind influența batalelor Rompetrol Rafinare SA –Rafinăria Vega asupra factorilor de mediu, WESTAGEM SRL, Contract RRI 2017.
159. <https://www.investopedia.com/terms/a/artificial-intelligence-ai.asp>
160. <https://www.investopedia.com/terms/m/machine-learning.asp>.
165. JetBrains. *PyCharm Home Page*. 2020 [cited 2020 22 iunie]; Available from: <https://www.jetbrains.com/pycharm/>.
166. Becker, D.S., *Model Validation*. 2020 [cited 2021 2 noiembrie]; Available from: <https://www.kaggle.com/dansbecker/model-validation>.
168. Brownlee, J. *How to Evaluate Machine Learning Algorithms*. 2013 [cited 2021 2 noiembrie]; Available from: <https://machinelearningmastery.com/how-to-evaluate-machine-learning-algorithms/>.
167. Becker, D.S., *Overfitting and Underfitting*. 2020 [cited 2021 2 noiembrie]; Available from: <https://www.kaggle.com/dansbecker/underfitting-and-overfitting>.
169. Scikit. *Decision Trees*. 2021 [cited 2021 2 noiembrie]; Available from: <https://scikit-learn.org/stable/modules/tree.html#tree>.
170. Gupta, P., *Decision Trees in Machine Learning*. 2017 [cited 2021 2 noiembrie]; Available from: <https://towardsdatascience.com/decision-trees-in-machine-learning-641b9c4e8052>.
171. Cook, A. *Random Forests*. 2018 [cited 2021 18 noiembrie]; Available from: <https://www.kaggle.com/dansbecker/random-forests>.
172. Cook, A., *Cross-Validation*. 2019 [cited 2021 18 noiembrie]; Available from: <https://www.kaggle.com/alexisbcook/cross-validation>.
173. Towards Data Science. *Simple and Multiple Linear Regression in Python*. 2017 [cited 2021 17 septembrie]; Available from: <https://towardsdatascience.com/simple-and-multiple-linear-regression-in-python-c928425168f9>.
175. Investopedia. *Multiple Linear Regression*. 2020 [cited 2021 17 septembrie]; Available from: <https://www.investopedia.com/terms/m/mlr.asp>.
177. Brownlee, J., *Overfitting and Underfitting With Machine Learning Algorithms*. 2019 [cited 2021 18 noiembrie]; Available from: <https://machinelearningmastery.com/overfitting-and-underfitting-with-machine-learning-algorithms/>.
- 178. Tita, M.,** Onuțu, I., Doicin, B., Prediction of Total Petroleum Hydrocarbons and Heavy Metals in Acid Tar Using Machine Learning, *Applied Sciences*, 2024, 14(8), 3382, ISSN: 2076-3417.
186. Kogbara, R.B., Yi, Y., Al-Tabbaa, A., 2011. Process envelopes for stabilisation/solidification of contaminated soil using lime-slag blend. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 1286–1296. 420 <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0480-x>. Zhang,
187. Zhao, W., Yuan, Z., Li, D., Morrison, L., 2020. Assessment of the long-term leaching characteristics of 2 cement-slag stabilized/solidified contaminated sediment, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520331234>
188. Kermani, M, Hassani, FP, Nokken, M & Aflaki, E 2014, 'An investigation into the addition of sodium silicate into mine backfill, Gelfill', in Y Potvin & T Grice (eds), *Mine Fill 2014: Proceedings of the Eleventh International Symposium on*

Mining with Backfill, Australian Centre for Geomechanics, Perth, pp. 271-280, https://doi.org/10.36487/ACG_rep/1404_21_Kermani
188.Mihaela Nicolae (Tita), Ion Onutu, Daniel Tita, Timur Chis, Bogdan Doicin, Contributions to assessment and remediation of acid tars lagoons, *STUDIAS UNIVERSITAS BABEȘ-BOLYAI, CHEMIA*, 2024 (in press).

DISEMINARE REZULTATE

ARTICOLE ÎN REVISTE COTATE ISI THOMSON REUTERS

1. **Tita, Mihaela**, Onutu, Ion *and Doicin, Bogdan, Prediction of Total Petroleum Hydrocarbons and Heavy Metals, in Acid Tars Using Machine Learning, *Applied Sciences*. 2024, 14, 3382. <https://doi.org/10.3390/app14083382>
<https://www.mdpi.com/journal/applsci>
2. **Tita, Mihaela**, Tita, D., Onuțu, I., Chiș, T., Tarnu, L.I., *Treatment of Acid Tars by Encapsulation to Reduce the Effects of Pollution on the Environment*, WSEAS TRANSACTIONS on ENVIRONMENT and DEVELOPMENT, Volume 19, 2023, 1329-1345, <https://doi.org/10.37394/232015.2023.19.120>.
3. **Mihaela Nicolae (Tita)**, Ion Onutu, Daniel Tita, Timur Chis, Bogdan Doicin, Contributions to assessment and remediation of acid tars lagoons, *STUDIAS UNIVERSITAS BABEȘ-BOLYAI, CHEMIA*, 2024 (in press).

ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE ÎN BAZE DE DATE

REVISTE ROMÂNEȘTI INDEXATE ÎN EMERGING SOURCES CITATION INDEX

1. Onuțu, I., **Tita, Mihaela**, *Soil contamination with petroleum compounds and heavy metals- case study*, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation & Surveying, *Environmental Engineering*, Vol. VII, 2018, 140-145.

PARTICIPARE LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

1. Onuțu, I., **Tita, Mihaela**, Cristiana Dumitran, Risk Assessment of Contaminated Land with Petroleum Compounds, *3rd International Colloquium Energy and Environmental Protection*, November 14th-16th, 2018, UPG. <http://dspace.incdecoind.ro/handle/123456789/1369>. Prezentare orală.
2. Onuțu, I., **Tita, Mihaela**, *Soil contamination with petroleum compounds and heavy metals- case study*, International Conference “Agriculture for Life, Life for Agriculture”, 7-9 June, 2018. Prezentare orală.

3. **Mihaela Tita**, *Methods for stabilizing acid tar for acceptance into permanent storage*, HC Increasing Recovery Efficiency in the Mature Fields. Methods and Technology for Cooperation Good Business. Efficiency. Sustainability, *WPC EXPERT WORKSHOP BUCHAREST* 2019.
<https://www.google.com/search?q=Mihaela+Tita%252C+Methods+for+stabilizing+acid+tar+for+acceptance+into+permanent+storage%252C+HC+Increasing+Recovery+Efficiency> Prezentare orală.
4. **Tita, Mihaela**, Onuțu, I., Soil Contamination with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Case study, *4th International Colloquium Energy and Environmental Protection*, November 4th-6th, 2020, UPG Ploiești
https://www.academia.edu/en/73383179/Soil_Contamination_with_Petroleum_Compounds_and_Heavy_Metals_Case_Study. Prezentare orală.
5. **Tita, Mihaela**, Onuțu, I., Tita, D., Preliminary experimental studies regarding the identification and characterization of some oil residues/waste stored in refineries' storage lagoons in Romania, *5th International Colloquium Energy and Environmental Protection*, 8th and 10th of November 2023, UPG Ploiești.
file:///C:/Users/Onu/Downloads/program_iceep_2023_final_ziua-de-9-noiembrie.pdf Prezentare orală.

BREVETE TEZĂ

BREVET INTERNAȚIONAL

1. [WO/2021/221524](#) COMPOSITION AND PROCESS FOR IN SITU TREATMENT OF ACID TAR AND CONTAMINATED SOIL, WO - 04.11.2021, Int.Class [B09C 1/00](#) Appl.No PCT/RO2021/000002 Applicant TITA, Mihaela Inventor TITA, Mihaela
https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2021221524&_cid=P12-KWDAL5-07438-1 Prezentare orală.

BREVET NAȚIONAL

1. Brevet de invenție RO134684 Titlul invenției: COMPOSITION AND PROCESS FOR STABILIZING AND ENCAPSULATING ACID TAR AND CONTAMINATED SOIL IN SITU, BUCUREȘTI, 29.01.2021. Int.Class [B09C 1/08](#) Appl. No 2020000217 Applicant TITA MIHAELA Inventor TITA MIHAELA
https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=RO317608316&_cid=P12-KWDAL5-07438-1