



UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI

**ȘCOALA DOCTORALĂ
CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR**

Nr. Decizie din

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

Inertizarea de deșuri în matrici liante

Doctorand: **Ing. Carmen-Lidia Oproiu (Gheorghe)**

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr. Ing. Ileana-Brândușa Rău	de la	Univ. Politehnica București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Georgeta Voicu	de la	Univ. Politehnica București
Referent	Prof. Dr. Ing. Ștefania-Paula Stoleriu	de la	Univ. Politehnica București
Referent	C.S. I dr. Jenica Paceagiu	de la	Inst. Național de Ciment CEPROCIM S.A
Referent	Prof. Dr. Ing. Constantin-Dorinel Voinițchi	de la	Univ. Tehnică de Construcții București

BUCUREȘTI 2021

Cuprins

Capitolul 1. Deșeuri utilizate în industria cimentului.....	4
1.1. Aspecte legislative privind utilizarea deșeurilor în industria cimentului	4
1.2. Caracteristici ale deșeurilor utilizate la obținerea clincherului și cimentului - ca materii prime; combustibili alternativi; adaosuri la măcinare	4
1.3. Implicații tehnologice privind utilizarea deșeurilor în industria cimentului.....	5
Capitolul. 2. Deșeuri inertizate în sisteme liante anorganice	6
2.1. Aspecte legislative privind inertizarea deșeurilor în matrici liante.....	6
2.2. Tipuri de matrici liante folosite pentru inertizarea deșeurilor	7
2.3. Procese de interacție. Influența deșeurilor asupra proceselor de întărire.....	7
Capitolul 3. Motivarea și obiectivele studiului întreprins	8
3.1 Motivarea studiului.....	8
3.2 Obiectivele cercetării	8
Capitolul. 4. Materiale și metode de analiză.....	8
4.1. Materiale utilizate în cadrul studiului.....	8
4.2. Metode de analiză utilizate.....	9
Capitolul. 5. Valorificarea deșeurilor în industria cimentului.....	9
5.1 Valorificarea deșeurilor în industria cimentului ca materie primă	9
5.2 Valorificarea deșeurilor în industria cimentului ca adaos la măcinare	11
Capitolul 6. Inertizarea unui deșeu industrial bogat în crom în diferite tipuri de matrice liante	12
6.1 Inertizarea deșeurilor în mase liante pe bază de ciment Portland cu diferite adaosuri	12
6.2 Inertizarea deșeurilor bogat în crom în mase liante special destinate pentru imobilizare de deșeuri nocive	15
Capitolul 7. Inertizarea nămolului/levigatului de la stația de epurare a unei gropi de gunoi în diferite tipuri de amestecuri liante	16
7.1 Inertizarea levigatului în mase liante special destinate pentru imobilizare de deșeuri nocive	16
CONCLUZII	19

Cuvinte cheie:

“*Deșeu*” - orice substanță sau obiect pe care deținătorul îl aruncă ori are intenția sau obligația sa îl arunce conform Hotărârii nr. 349 din 21 aprilie 2005.

„*Deșeuri periculoase*” - orice deșeuri care prezintă una sau mai multe din proprietățile periculoase prevăzute în anexa nr. 4 la lege (Hotărârea nr. 349 din 21 aprilie 2005).

„*Co-procesare*” – activitatea care asigură inertizarea deșeurilor prin înglobarea acestora în matricea liantă, reciclarea deșeurilor prin înlocuirea de materii prime sau adaosuri, cât și recuperarea de energie prin substituie de combustibili fosili.

„*Inertizare*” – Procesul prin care elementele nocive din anumite deseuri interactioneaza cu componentii ai matricilor liante (fie prin adiția izomorfă în structura fazelor mineralogice din clincher; fie prin formarea de săruri insolubile în mediul de funcționare) ce duce la lipsa de reactivitate a acestora față de alte elemente sau alte substanțe, astfel încât să se ajungă la proprietățile mecanice dorite concomitent cu inhibarea acțiunilor nocive ce sunt caracteristice unor metale grele.

“*Clincher*” - Produs obținut la fabricarea cimentului prin încălzirea materiei prime până aproape de temperatura de vitrifiere și prin transformarea ei într-o masă compactă și dură.

„*Ciment Portland*” - Material de construcție în formă de pulbere fină, obținut prin măcinarea clincherului și care, în contact cu apa, face priză și se întărește.

„*Materiale puzzolanice*” – Materiale naturale de compoziție silicioasă, silico-aluminoasă sau o combinație a acestora care conțin silice respectiv alumină cu un grad de cristalinitate scăzut și care sunt caracterizate de o reactivitate ridicată.

„*Subprodus*” - Produs (de obicei deșeuri sau substanțe recuperabile) obținut din același proces de fabricație ca și produsul de bază; produs secundar

„*Adaosuri de corectie*” - deșeuri utilizate în obținerea cimentului ce îndeplinesc anumite caracteristici.

“*Adaosuri în ciment*” - deșeuri utilizate în ciment, care nu afectează caracteristicile fizico-mecanice și structurale ale maselor liante ce se obțin.

„*Depozit*” - un amplasament pentru eliminarea finală a deșeurilor prin depozitare pe sol sau în subteran, inclusiv.

„*Levigat*” - levigatul (particule de solid în suspensie în mediu apos) sau nămolul (pompabil) ce rezultă din sistemul de drenare al unei gropi de gunoi .

“*Tratarea levigatului*” - procesul sau succesiunea de procese fizico-chimice și biologice prin care valorile indicatorilor caracteristici levigatului sunt aduse în limite care să permită evacuarea acestuia în canalizare sau receptori naturali.

„*Instalația pentru tratarea levigatului*” - totalitatea utilajelor și a echipamentelor în care se desfășoară procesele de tratare fizico-chimică și / sau biologică.

Capitolul 1. Deșuri utilizate în industria cimentului

1.1. Aspecte legislative privind utilizarea deșeurilor în industria cimentului

La noi în țară, legea nr. 211/2011, republicată în 2014 stabilește măsurile necesare pentru protecția mediului și a sănătății populației, prin prevenirea sau reducerea efectelor adverse determinate de generarea și gestionarea deșeurilor și prin reducerea efectelor generale ale folosirii resurselor și creșterea eficienței folosirii acestora [9].

Statele dezvoltate nu mai consideră depozitarea și incinerarea deșeurilor ca soluții viabile pe termen lung. Ambele variante prezintă dezavantaje specifice și mai degrabă consumă în loc să conserve resurse valoroase. Depozitarea deșeurilor municipale consumă suprafețe mari de teren, min. 80 km² sunt consumați în fiecare an. Alte 13 milioane tone de reziduuri rezultate în urma incinerării sunt depozitate anual.

Drept urmare, companiile multinaționale adoptă tot mai mult politici pentru eliminarea totală a depozitării deșeurilor la rampele de deșuri și de reducere a amprentei de carbon.

O astfel de soluție o reprezintă *co-procesarea deșeurilor*. Activitatea de co-procesare asigură inertizarea deșeurilor prin înglobarea acestora în matricea liantă, reciclarea deșeurilor prin înlocuirea de materii prime sau adaosuri, cât și recuperarea de energie prin substituie de combustibili fosili.

Substanțele poluante organice din materiile alimentate în cuptorul de clincher sunt distruse complet în zona de temperatură ridicată, iar cenușa este inclusă în produsul final [54-55].

1.2. Caracteristici ale deșeurilor utilizate la obținerea clincherului și cimentului - ca materii prime; combustibili alternativi; adaosuri la măcinare

Pentru a se asigura stabilitatea parametrilor urmăriți conform cerințelor legale și de conformitate produs, deșeurilor care intră în procesul de producție a cimentului și pot afecta calitatea acestuia, sunt controlate atent din punct de vedere fizico-chimic [56]. Procesul de control a calității acoperă

întregul lanț: de la procesul care generează deșeurile, controlul calității deșeurilor trimise spre co-procesare, procesul tehnologic de obținere a cimentului, controlul rețetei de fabricație, controlul emisiilor la coș, controlul calității produsului finit.

Baza pentru utilizarea deșeurilor și sistemul de control corespunzător sunt clar definite în specificațiile fabricilor de ciment. Specificațiile trebuie să fie conforme cu cerințele specifice fabricilor de ciment și cerințele de reglementare (cerințe legale).

Cerințele specifice fabricilor de ciment – se stabilesc în conformitate cu ‘Prevenirea și Controlul Poluării’ (IPPC- International Plant Protection Convention) și proprietățile deșeurilor care au impact important asupra funcționării instalației și a calității produsului livrat.

Cerințele de reglementare – stabilesc proprietățile deșeurilor, care pot avea un impact asupra sănătății și siguranței oamenilor și a mediului.

Pentru a putea fi considerat ca *adaos de corecție* la obținerea clincherului utilizat sau ca *materie primă secundară*, deșeurile trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici:

- suma de oxizi (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , SO_3) > 60%;
- granulometria < 40mm, umiditatea < 20%, emisii volatile 0 mg/kg, conținut de clor < 0,5 mg/kg, conținut de sulf < 10mg/kg, PCB/PCT < 50 mg/kg, Na_2O < 1%, K_2O < 1,5%, P_2O_5 < 0,5%, suma de metale grele (Sb, As, Co, Pb, Cr, Ni, V, Sn, Mn) < 1%.

Pentru a putea fi considerate *adaosuri în ciment*, la măcinarea clincherului de ciment Portland, deșeurile trebuie să nu afecteze caracteristicile fizico-mecanice și structurale ale maselor liante ce se obțin din aceste cimenturi cu adaosuri.

1.3. Implicații tehnologice privind utilizarea deșeurilor în industria cimentului

Din punct de vedere al implicațiilor tehnologice pe care le au deșeurile în industria cimentului, acestea sunt analizate mai ales pentru a proteja instalația de ardere, căci pot fi afectate atât arderea cât și calitatea clincherului obținut [67-68].

Ca și surse de elemente volatile (S, Cl, K, Na) care conduc la un circuit al acestora pe instalația de obținere a clincherului cu efecte negative sunt:

1. *materiile prime*
2. *combustibilii*

Aceste elemente volatile se pot lega sub diferite forme. Aceste combinații se formează funcție de temperatură și presiunea de vapori. Combustibilii trebuie să fie pregătiți și omogenizați corespunzător, dozarea și alimentarea lor trebuie să fie strict controlată.

Aceste lucruri trebuie avute în vedere pentru a asigura o bună funcționare a arderii (forma flăcării, alinierea și setarea arzătorului etc.) [71-74]. Menținerea volatilității sulfului la niveluri scăzute este, de asemenea, imperios necesară pentru a avea necesarul de oxigen în cuptor, o anumită formă flăcării etc. [75].

Dacă vorbim despre efectele tehnologice ale gazelor rezultate la arderea combustibililor, depunerile de faze cu conținut mare în clor sau sulf pot provoca blocaje în schimbătorul de căldură, deci produce perturbații în alimentarea și funcționarea cuptorului [69;76-82]. Clorul și sulful, se infiltrează în cărămizile refractare inducând coroziunea acestora. Utilizarea combustibililor alternativi duc la îmbogățirea cu metale grele a refractarelor în zona superioară de tranziție (zona de formare a topiturii, unde sunt temperaturi cuprinse între 1200 - 1450°C) [69-70].

Capitolul. 2. Deșeuri inertizate în sisteme liante anorganice

2.1. Aspecte legislative privind inertizarea deșeurilor în matrici liante

Evaluarea calității cimentului și betonului din punct de vedere al impactului asupra mediului, se bazează și pe caracteristicile de dizolvare a metalelor grele în apă și sol.

Analizarea elementelor toxice existente în beton sub forma de urme se face în urma extragerii printr-un proces de difuziune controlată în limite de pH relevante pentru mediu [110]. Nu toate metalele au aceleași caracteristici de dizolvare.

Nu există corelații constante și simple între cantitățile de elemente extrase și concentrația totală a acestora în beton sau ciment, deci, nu putem utiliza cantitățile de metale grele din eluat ca și un criteriu de protecție a mediului [121-124].

Aceleași aspecte legislative ce se au în vedere în industria cimentului sunt avute în vedere și în cazul inertizării deșeurilor în matrici liante, și anume respectarea normelor de mediu în ceea ce privește levigatul, deci poluarea solului, apei. Aceste prevederi au fost descrise anterior și sunt cuprinse în Ordinul 95 [125-128].

2.2. Tipuri de matrici liante folosite pentru inertizarea deșeurilor

Matricile liante folosite pentru inertizarea deșeurilor sunt fie pe baza de ciment Portland fie sisteme complexe cu conținut de materiale puzzolanice.

INERCEM este o gamă de lianți hidraulici speciali, sub forma unui amestec complex, omogen, constituit din constituenți principali - clincher de ciment Portland, oxid de calciu activ, și alți constituenți minori, după rețete special adaptate exclusiv aplicațiilor în managementul deșeurilor. Gama de lianți speciali comerciali de tip INERCEM conține mai multe componente, în funcție de tipul deșeurilor care urmează a fi tratat, ca de exemplu: INERCEM C; INERCEM D; INERCEM E; INERCEM A [129-130].

2.3 Procese de interacție. Influența deșeurilor asupra proceselor de întărire

În sistemele liante pe bază de ciment Portland principalele faze hidratate sunt: hidrosilicati de calciu, portlandit și hidroalumiinați de calciu sulfatați (etringit - Aft; monosulfat – AFm). Fazele AFm și AFt sunt două faze hidratate care apar la hidratarea liantului cu conținut de aluminat tricalcic și sursă sulfatică (de exemplu ghips) [131-135].

Hidrosilicații de calciu și portlanditul rezultă prin hidratarea silicaților de calciu.

Etringitul este hidroaluminatul de calciu trisulfat - $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (AFt), care se prezintă sub formă de cristale aciculare/prismatice, bine formate, de dimensiuni mari. Dacă formarea sa are loc la perioade mici de întărire, atunci contribuie la creșterea rezistențelor mecanice prin umplerea porilor sau microfisurilor din matricea liantă.

Monosulfatul este hidroaluminatul de calciu monosulfat - $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (AFm), care se formează în etapele ulterioare ale hidratării, la o zi sau două după amestecare, de regulă, prin descompunerea etringitului.

Procesul de priză și întărire al cimentului poate fi accelerat sau încetinit, în concordanță cu unele cerințe practice folosind anumite substanțe chimice, în proporție de 3-5%

Ionii metalelor grele, în timpul proceselor de hidratare/hidroliză, se pot comporta diferit. Astfel, unii pot forma în timpul hidratării hidroxizi cu solubilitate mică, deci întârzie reacțiile de hidratare, unii pot forma hidroxizi mai solubili, comportându-se ca acceleratori ai hidratării cimentului. Întârzierea hidratării a fost atribuită reducerii permeabilității datorată acestor produși și anume de formarea unor geluri coloidale metalice, precipitate insolubile, pe suprafețele de granule de ciment [144].

Metalele grele întârzie precipitarea portlanditului datorită reducerii pH-ului rezultat din hidroliza ionilor de metale grele în timpul hidratării alitului. Ionii metalelor grele pot forma co-precipitate cu ionii de calciu sub formă de hidroxizi dubli.

Capitolul 3. Motivarea și obiectivele studiului întreprins

3.1 Motivarea studiului

Clarificarea detaliată a cel puțin 5 aspecte legate de inertizarea și imobilizarea unor deșeuri, și anume:

1. care sunt matricile liante care dau cele mai bune rezultate din punct de vedere al inertizării și imobilizării unor elemente nocive/grele;
2. care sunt avantajele/dezavantajele utilizării diverselor matrici liante;
3. care sunt mecanismele de interacție între metalele grele și caracteristicile compoziționale ale matricilor liante;
4. ce tipuri de deșeuri pot fi inertizate astfel, în ce proporții, efectele acestora asupra proprietăților maselor liante;
5. efectele pe care le implică în mediul de utilizare mortarele/ betoanele în căror matrice liantă au fost inertizate și imobilizate prin solidificare/stabilizare anumite deșeuri.

3.2 Obiectivele cercetării

Obiectivul acestei lucrări a fost studierea posibilității inertizării și imobilizării unor deșeuri în matrici liante anorganice pe bază de ciment Portland, precum și studierea influenței acestora asupra proceselor de hidratare - hidroliză și a proprietăților mortarelor realizate pe baza acestor cimenturi.

Capitolul 4. Materiale și metode de analiză

4.1. Materiale utilizate în cadrul studiului

1. Matricile liante fie pe baza de ciment Portland, fie sisteme complexe cu conținut de materiale puzzolanice, inclusiv, INERCEM, care este o gamă de lianți hidraulici speciali.
2. Ca adaosuri de corecție la obținerea clincherului (cenușă grea rezultată în urma arderii unor produse petroliere, într-un proces de obținere de energie termică și electrică).

3. Ca adaos la măcinarea clincherului de ciment Portland – (cenușă rezultată în urma arderii cărbunelui în industria obținerii panourilor de pall).
4. Un deșeu bogat în crom provenit din industria de fabricare a bicromatului de potasiu
5. Un levigat de la un depozit de gunoi, colectat și trecut printr-o stație de epurare pe bază de osmoză inversă, utilizând diverse tipuri de cenuși și cimenturi speciale.

4.2. Metode de analiză utilizate

1. În vederea determinării compoziției chimice și mineralogice a deșeurilor și materialelor liante au fost utilizate:

- difracția de raze X cuplată cu analiză Rietveld
- spectrometria cu fluorescență de radiație X
- analiza termică complexă
- spectroscopie IR
- titrare potențiomtrică

2. Caracteristicile morfostructurale și elementale, atât ale materialelor utilizate cât și ale maselor liante întărite diferite perioade de timp

- analizei de microscopie electronică de baleiaj

3. Caracteristicile dispersionale ale materialelor utilizate au fost apreciate prin:

- determinarea suprafeței specifice a acestora (metoda Blaine)
- apa necesară preparării pastelor de consistență normală
- timpul de priză fiind
- rezistențele mecanice la compresiune și încovoiere

4. Pentru determinarea calitatii inertizării s-a utilizat:

- spectrometria de emisie optică, cu plasmă cuplată inductiv

Capitolul 5. Valorificarea deșeurilor în industria cimentului

5.1 Valorificarea deșeurilor în industria cimentului ca materie primă

În studiul realizat, s-a utilizat ca *adaos de corecție* în amestecul de materii prime de obținere a unui clincher Portland, o cenușă grea, rezultată dintr-un proces de obținere a energiei termice și electrice.

Datorită suprafeței specifice uneori mici a cenuși grele este necesară măcinarea acesteia. Ținând cont de caracteristicile fizico-chimice ale lor, cenușile grele sunt dozate și adăugate, în general, în etapa de măcinare materii prime ca parte a amestecului de materii prime [173-175]. Cenușa (de la baza cuptorului) grea (HA) provine de la o centrală electrică unde se arde un combustibil solid, în cea mai mare parte cocs de petrol.

În studiul nostru, cenușa grea a fost utilizată ca materie primă alternativă în producția de clincher Portland. Caracteristicile principale ale acestui clincher au fost evaluate și în comparație cu cele ale unui clincher obținut prin ardere în aceleași condiții ale unui amestec obișnuit de materii prime cu aceeași compoziție.

Cele două probe de clincher Portland au fost obținute prin ardere la 1450°C a unui amestec omogen format din argilă și calcar cu/fără adăugare de cenușă. Deoarece conținutul de sulfat în cenușă este ridicat, gradul de substituție în amestecul brut a fost limitat la 4%. Cenușa a avut o densitate de 2,71 g/cm³ și o suprafață specifică de 3000 cm²/g .

În urma determinărilor compoziționale, s-au identificat 3 potențiale pericole în utilizarea acestui material ca și materie primă alternativă în obținerea de clincher: 1) conținut mare de vanadiu, 2) de sulf și 3) prezența carbonului (rezultat din existența unor fracții nearse total).

Morfologic, imaginile de microscopie electronică pe cenușă, arată sfere de cenușă acoperite cu un strat afânat, cel mai probabil de carbonat de calciu, precum și formațiuni cu aspect de topitură solidificată, care poate fi spre exemplu carbon.

S-a observat că în cazul clincherului B, conținutul în calce liberă este similar cu cel din cazul clincherului A, iar conținutul în C₃S este aproximativ egal cu cel din cazul clincherului A, la obținerea căruia nu s-a utilizat cenușa ca adaos de corecție. Aceste rezultate coroborate și cu cantitatea similară de C₂S confirmă aceeași cinetică bună a proceselor chimice ce au loc în timpul tratamentului termic și în special cel de conversie a C₂S în C₃S [178-179].

De asemenea, prin încercările chimice, conform normelor de standardizare, au fost determinate cantitățile de compuși minoritari. Se observă conținutul foarte mic în aceștia, în special în CaO liber.

Din punctul de vedere al conținutului în elemente grele, s-au efectuat analize de difracție de raze X cu fluorescență, care au arătat că în ambele probe de clincher acestea au valori în concordanță cu cele semnalate în literatura de specialitate [180-185].

Din punctul de vedere al aptitudinii la măcinare, probele de clincher prezintă aceeași aptitudine la măcinare; suprafața specifică Blaine și distribuția granulometrică pentru ambele cimenturi fiind aproximativ aceeași.

Valoarea apei de consistență normală este aproximativ aceeași pentru ambele cimenturi. Timpii de priză sunt identici. În ceea ce privește proprietățile mecanice, la perioade inițiale de întărire există foarte mici diferențecare se atenuază cu creșterea perioadei de întărire.

Nu s-au identificat diferențe majore în ceea ce privește compoziția oxidică și mineralogică a celor doua probe de clincher cu sau fără adaos de cenușă ca și material de corecție.

5.2 Valorificarea deșeurilor în industria cimentului ca adaos la măcinare

Cenușa de termocentrală este un produs secundar rezultat prin arderea cărbunelui în termocentrale pentru producerea energiei electrice, ea fiind utilizată în fabricile de ciment ca adaos la măcinare a clincherului de ciment Portland în proporție de maxim 35% [195-196]. Conform datelor de literatură [197-201] s-a constatat că substituția cimentului cu cenușă de termocentrală conduce la scăderea rezistențelor mecanice la termene mici de întărire (pana la 28 zile), dar va contribui la creșterea rezistențelor mecanice la perioade mai mari de hidratare și, implicit, la creșterea durabilității structurii respective.

Pornind de la aceste informații, în lucrarea de față s-a studiat influența substituirii cimentului Portland (CEM I 52) cu o cenușă ușoară (Krono), rezultată la obținerea palului, la o temperatură mai mică (peste 800°C) decât temperatura de obținere a cenușii de termocentrală (peste 1100°C), asupra proceselor de întărire și proprietăților maselor liante respective. Aceasta cenușă de ardere a cărbunelui - cenușă ușoară, conține ca principali oxizi: calce (CaO), silice (SiO₂) și alumina (Al₂O₃).

Pentru acest studiu au fost realizate mase liante mixte în care substituția cimentului Portland cu cenușa Krono a fost de 5, 10, 15 și 20% .

Scopul a fost de stabilizare a cenușii în sistemul liant întărit într-o formă fizică și chimică mai stabilă, deci mai puțin toxică și/sau mai puțin mobilă. Această stabilizare implică interacțiuni complexe în sistemul cenușă - fazele mineralogice ale cimentului - apă.

Utilizarea acestei cenuși ușoare de la fabricarea palului ca *adaos la măcinare* a clincherului de ciment Portland, dozată prin substituția acestuia, a condus la proprietăți liante caracteristice care fac posibilă utilizarea unor astfel de lianți micști în practică.

Procesele de hidratare-hidroliză sunt încetinite de creșterea conținutului de cenușă ca urmare a diluției cimentului.

S-a observat că valoarea apei de consistență standard crește cu creșterea gradului de diluție a CP cu CK, cel mai probabil datorită caracteristicilor morfologice a cenușii (prezintă capacitatea de a absorbi apă) și a modificării caracteristicilor dispersionale (finețea mare a cenușii imprimă o creștere a fineții amestecurilor liante cu conținut de CK).

S-a observat că timpul de priză crește odată cu creșterea conținutului de CK; de exemplu timpul de priză pentru masa liantă cu un conținut de 10% CK –M2, este de 3,5 ori mai mare decât pentru proba fără CK – E. Aceste date sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate [206-208].

Pentru un grad de substituție de 10% a Cimentului Portland cu Cenușa Krono au fost obținute cele mai bune valori ale rezistenței mecanice, natura fazelor de hidratare fiind asemănătoare cu cea a cimentului Portland hidratat. Aceste date sunt confirmate și de datele existente în literatura de specialitate [209-215].

De asemenea, au fost puse în evidență interferențe de mică intensitate pentru hidrosilicați de calciu (JCPDS 72-0156) și faza monosulfată de tip AFm formată la perioade mai mari de întărire prin transformarea Et.

Din punct de vedere microstructural, au puse în evidență pentru toate masele morfologii caracteristice fazelor de hidratare: plachete hexagonale caracteristice portlanditului; formațiuni aciculare fine și folii încrețite caracteristice hidrosilicaților de calciu; cristale aciculare de dimensiuni mai mari caracteristice etringitului; plachete hexagonale subțiri așezate plan-paralel caracteristice fazei monosulfate.

Capitolul 6. Inertizarea unui deșeu industrial bogat în crom în diferite tipuri de matrice liante

6.1 Inertizarea deșeurilor în mase liante pe bază de ciment Portland cu diferite adaosuri

Pentru acest studiu, s-a avut în vedere inertizarea și imobilizarea unui deșeu bogat în crom, provenit din industria fabricării bicromatului de potasiu, în matrice liante anorganice pe bază de ciment Portland, precum și studierea influenței acestuia asupra proceselor de hidratare-hidroliză și

a proprietăților mortarelor realizate pe baza acestor cimenturi. S-au utilizat următoarele clase de cimenturi:

- ciment Portland de producție industrială de tip CEM II/A-M (S-LL) 42.5R;
- ciment Portland de producție industrială de tip CEM II/A-L (LL).

Deșeul a fost dozat astfel încât să aducă între 0,5 și 1% crom (% grav.).

S-a observat că odată cu creșterea proporției de deșeu, crește valoarea apei de consistență standard, aceasta fiind în strânsă corelare și cu valorile de suprafață specifică. Timpul de priză depinde în mod semnificativ de proporția de deșeu, caracteristicile cimentului Portland - compoziție, finețe de măcinare, cât și de cantitatea de apă de consistență standard. Se poate aprecia, pe baza determinărilor de timp de priză, că deșeul întârzie timpul de priză în comparație cu etalonul, în corelare cu procesele de hidratare și formarea de hidrocompuși.

Rezistențele mecanice dezvoltate cresc în timp; prezența deșeului, în anumite proporții în sistemele liante studiate, determină diminuări ale rezistențelor mecanice pe care aceștia le dezvoltă în timp; diminuarea rezistențelor mecanice este cu atât mai accentuată cu cât proporția de deșeu este mai mare.

În general, intensitățile hidroxidului de calciu cresc în timp, fiind semnificativ mai mici pentru masele cu deșeu, ceea ce poate fi o consecință a diluării cimentului prin adăugarea de deșeu sau ca urmare a efectului întârziator datorat deșeului asupra procesului de hidratare - hidroliză; scăderea conținutului de hidroxid de calciu pentru masele liante pe bază de ciment C cu/fără adaos de deșeu întărite 90 zile poate fi explicată prin carbonatarea acestuia, fiind în bună concordanță cu difractogramele evaluate. Etringitul se formează începând de la 2 zile de hidratare. Evoluția sa în timp este discontinuă, ca urmare a transformării sale parțiale în compusul monosulfat. Monosulfatul se decelează prin linii de mică intensitate, ceea ce face dificilă decelarea sa roentgenografică (la pasta C₀ întărită 90 zile se observă faptul că dispar liniile caracteristice etringitului, și nu apar liniile caracteristice monosulfatului).

S-a observat că pierderea la calcinare a maselor de tip L este mai mare decât a celor de tip C, ceea ce arată o mai bună interacție cu apa ca urmare a unei fineți mai mari.

Conținutul în hidroxid de calciu este mai mic în cazul maselor liante de tip L, ceea ce poate sugera legarea calciului din soluția intergranulară sub formă de alți hidrocompuși prin activarea zgurii din compoziție, mai ales la perioade mai mari de întărire;

Faptul că, pierderile de masă înregistrate între 60-215°C sunt mai mari pentru masele liante pe bază de ciment L, ceea ce ar putea sugera formarea unei cantități mai mari de etringit benefică pentru inertizarea cromului și o cantitate mai mare de hidrosilicați de calciu gelici.

Pe spectrele EDX pentru probele pe bază de cimenturi cu conținut de deșeu se observă prezența cromului indiferent de perioada de întărire, ceea ce poate sugera imobilizarea sa în fazele hidratate, sub formă de săruri insolubile, prin substituirea grupărilor sulfat din etringit (Cr-Et), în concordanța cu informațiile FT-IR, sau prin adsorbția pe hidrosilicați așa cum indică datele de literatură [178,187-188].

Analizele difractometrice realizate pe lianții anhidri au pus în evidență următoarele faze mineralogice: silicat tricalcic, silicat dicalci), feritaluminat de calciu (brownmillerit), aluminat tricalcic, ghips. De asemenea, analiza de difracție realizată pe deșeul uscat la 50°C timp de 48h, iar apoi omogenizat în moară planetară cu bile pentru 30 minute a pus în evidență ca faze cristaline principale carbonatul de calciu, hidroxidul de calciu și hidroxidul de magneziu. Astfel s-a ajuns la concluzia că deșeul utilizat este bazic, având un conținut important în calciu și magneziu. Cromul este de asemenea prezent, acesta depășind valoarea de 2%.

Analizele efectuate ulterior au confirmat prezența acestor constituenți în masa materialelor finale obținute precum și imobilizarea cromului în lianții utilizați fără alterarea semnificativă a proprietăților mecanice ale mortarelor realizate.

Capacitatea de imobilizare a deșeului în lianții studiați a fost demonstrată de rezultatele testelor de levigare realizate. Astfel a fost confirmată o bună imobilizare a cromului în matricile liante prin valorile foarte mici ale concentrației acestuia în apa care a fost în contact cu probele codificate L și C.

În concluzie, se poate aprecia că inertizarea cromului, în mortare, utilizând procesul de solidificare/stabilizare reprezintă o soluție eficientă și sigură de eliminare a unor deșeuri periculoase provenite din industria fabricării bicromatului de potasiu.

De asemenea, în conformitate cu datele care se regăsesc în literatura de specialitate se poate aprecia faptul că solidificarea/stabilizarea unor substanțe toxice (cu conținut variat de metale grele, altele decât cromul), în matrici liante pe bază de ciment Portland, poate fi considerată un mijloc de înlăturare a unor deșeuri periculoase.[221-223]

6.2 Inertizarea deșeurii bogat în crom în mase liante special destinate pentru imobilizare de deșuri nocive

Un alt obiectiv al tezei l-a constituit studiul privind inertizarea unui deșeu bogat în crom provenit din fabricarea bicromatului de potasiu, în două tipuri de cimenturi Portland, care sunt proiectate în acest sens făcând parte din gama INERCEM. Simultan, s-a urmărit influența acestui deșeu asupra proceselor de hidratare și întărire, precum și a proprietăților maselor liante rezultate.

Deșeul a fost dozat, ca și în cazul precedent, astfel încât să aducă între 0,5 și 1% crom (% grav.). Principalele proprietăți investigate pentru sistemele liante au fost: apa de consistență standard; timpul de priză pe paste de consistență normală; rezistențele mecanice dezvoltate până la o perioadă de 90 zile pe microprobe din mortar plastic; imobilizarea cromului în matrice liante.

S-a observat că creșterea conținutului în deșeu conduce la scăderea valorii apei de consistență standard pentru ambele tipuri de lianți, în corelare și cu valorile de suprafață specifică a acestora. S-a observat și o creștere importantă a temperaturii (peste 50°C) în timpul amestecării cimentului D0 cu apa; acest proces exoterm se datorează în principal prezenței varului în formula cimentului D. Aceasta ar putea explica și creșterea cantității apei de consistență standard pentru această categorie de mase liante.

Prezența deșeurii conduce la întârzierea timpului de priză inițial în comparație cu masele liante fără deșeu- C0 și D0, dar timpul de priză final variază nesemnificativ pentru tipul de ciment C, dar mai important pentru tipul de ciment D. Aceste rezultate sunt în conformitate cu literatura de specialitate, care au explicat întârzierea procesului de hidratare a cimentului prin formarea unor săruri cu crom cu solubilitate scăzută pe suprafața particulelor liante și adsorbției ionului de crom pe gelul de hidrosilicați de calciu (CSH) [225].

Masele liante de tip D, cu/fără conținut de deșeu, indiferent de perioada de întărire, sunt lipsite de rezistență mecanică, cel mai probabil datorită tensionării structurii de întărire printr-o viteză foarte mare de interacție (în corelație cu valoarea ridicată a căldurii de hidratare înregistrată în aceste sisteme). Pentru mortarele pe bază de lianți de tip C (fără și cu conținut de deșeu), valorile rezistenței la compresiune cresc în general în timp de până la 28 de zile; după această perioadă, variațiile foarte mici ale rezistențelor mecanice pot fi explicate prin procesul carbonat.

Prezența deșeurii cu conținut ridicat de crom în amestecul liant, inhibă procesul de hidratare a cimentului și, prin urmare, inhibă formarea de hidrocompuși, inclusiv a hidroxidului de calciu, ceea ce este evidențiat prin difracție de raze X, observându-se scăderea intensității interferențelor

specifice ale acestora; la 90 zile, această scădere poate fi explicată și prin carbonatarea hidrocompușilor.

După cum se observă, etringitul se formează începând de la 3 zile de hidratare, iar evoluția sa în timp este discontinuă, ca urmare a transformării sale parțiale în compusul monosulfat (AFm).

Monosulfatul (AFm) se decelează prin linii de foarte mică intensitate, ceea ce face dificilă decelarea sa roentgenografică (la pasta C0 întărită 90 zile se observă faptul că dispar liniile caracteristice etringitului, și nu apar liniile caracteristice monosulfatului).

Considerând informațiile de literatură [211, 214] se poate presupune un grad de cristalinitate scăzut al acestei faze, ca urmare a înglobării sau intercalării sale în masa de hidrosilicații de calciu, slab cristalizați.

De asemenea, în pastele de ciment cu adaos de deșeu, formarea de etringit pare a fi favorizată, interferențele sale fiind mai intense decât în pasta fără deșeu. Aceeași variație/influență este manifestată și de prezența zgurii din liant (comparație C cu D).

Din studiul realizat s-au putut desprinde următoarele concluzii:

- prezența deșeurii în cazul maselor liante de tip D poate conduce la alterarea semnificativă a proprietăților mecanice ale mortarelor realizate în comparație cu masele liante de tip C;
- cromul poate fi imobilizat în aceste matrici liante, dar numai pentru concentrații mici (de maxim 0.5% crom în masa liantă întărită);
- la concentrații mari de deșeu în masa liantă a fost confirmată imobilizarea slabă a cromului prin valorile relativ mari ale concentrației acestuia în apa care a fost în contact cu probele codificate C și D.

Capitolul 7. Inertizarea nămolului/levigatului de la stația de epurare a unei gropi de gunoi în diferite tipuri de amestecuri liante

7.1 Inertizarea levigatului în mase liante special destinate pentru imobilizare de deșeuri nocive

Prin urmare un alt obiectiv al tezei a fost de a da soluții în rezolvarea problemei apelor uzate (levigat) provenite din depozitele municipale de deșeuri, care produc grave prejudicii mediului înconjurător prin infestarea pânzei freatice.

S-a urmărit să se demonstreze din punct de vedere tehnologic, chimic și comercial că pot fi utilizate unele deșeuri, precum cenușa ușoară și grea, provenite de la termocentrale, zgură de furnal, sau

alte subproduse provenite din fabricile de ciment (de exemplu praf de by pass) și cimenturi speciale (de exemplu INERCEMURI) pentru soluționarea problemei levigatului de la astfel de depozite. Această soluție poate fi implementată la oricare din depozitele municipale de deșuri din țară.

În scopul atingerii acestui obiectiv și pentru a demonstra oportunitatea practică a acestei soluții tehnice, s-a realizat prepararea și testarea în laborator a mai multor amestecuri cu materialele mai sus menționate, în proporții diferite, constituind matricea liantă de inertizare, luându-se în calcul și factorii economici, cu apa uzată provenită de la depozitele municipale de deșuri. S-a recurs la testarea acestor amestecuri în laborator la intervale de timp de întărire prestabilite în intervalul 0-60 zile (0, 3, 7, 14, 28 și 60 zile) pentru a determina:

- care compoziție asigură cea mai bună imobilizare a elementelor nocive;
- care este amestecul pentru care cantitate de apă uzată înglobată este maximă;

care dintre amestecuri dezvoltă, în timp, rezistențe mecanice acceptabile.

Analiza **pastelor** întărite, au arătat că matricile liante rezultate sunt stabile din punct de vedere a compoziției chimice, fiind obținute materiale cu o capacitate de inertizare foarte bună.

Din analiza compoziției chimice a materialelor utilizate a rezultat faptul că cenușa grea E are un conținut de 19% CaO, pe când cea ușoară T numai de 7%; totodată în ceea ce privește conținutul de SiO₂ acesta a fost mult mai ridicat în cenușa ușoară T. Aceste caracteristici compoziționale s-au reflectat și în timpii de priză, aceștia fiind mai scurți în cazul maselor liante pe bază de cenușă grea E care s-a dovedit a fi mai bazică.

Din analiza de difracție de raze X a reieșit faptul că cenușa de tip T este un material cu un grad de cristalinitate mai mic comparativ cu cenușa de tip E și deci mai reactivă în raport cu Ca(OH)₂ din lichidul intergranular al sistemului liant, iar nămolul de epurare are un conținut ridicat în săruri de sodiu și potasiu în principal.

Pastele liante turnate au dezvoltat rezistențe mecanice, chiar dacă valoarea acestora este modestă. Imaginile de microscopie electronică de baleiaj sunt în strânsă legătură cu difractogramele și derivatogramele maselor liante întărite, punându-se în evidență prezența cristalelor de etringit (cristale de morfologie prismatică, aciculară), hidrosilicați de calciu (cristale aciculare foarte fine), dar și faze carbonatate (de morfologie nedefinită). Inclusiv pe suprafața granulelor de cenușă (de formă sferică) se observă prezența acestor faze de întărire, ceea ce poate sugera faptul că reactivitatea acestora este ridicată.

Pe **levigat** s-au efectuat analize ale metalelor grele și s-a arătat o bună inertizare a metalelor grele în aceste matrici liante studiate.

Deși inițial, mai toate componentele sistemului liant studiat (cenuși, INERCEMURI și levigat/nămol) erau contaminate cu metale grele, testele de levigare pentru masele liante sub formă de pasta întărită 28 de zile sub formă de pulbere, ne-au confirmat faptul că în urma proceselor de hidratare-hidroliză, metalele grele au fost reținute în aceste matricile liante, formând compuși cu o solubilitate în apă foarte mică. Practic toate levigatele au prezentat cantități de metale grele mult sub limita legală impusă legal prin Ordinul 95.

Această bună retenție a metalelor grele, poate fi explicată prin capacitatea ridicată a etringitului de a reține în structura sa elemente grele, precum și de capacitatea de adsorbție a acestora pe suprafața hidrosilicaților.

CONCLUZII

C.1. Concluzii generale

Obiectivul acestei lucrări a fost *studierea posibilității inertizării și imobilizării unor deșeuri în matrici liante anorganice pe bază de ciment Portland, precum și studiarea influenței acestora asupra proceselor de hidratare - hidroliză și a proprietăților mortarelor realizate pe baza acestor cimenturi.*

Procesul de hidratare al fazelor mineralogice din ciment a fost intens studiat, putându-se afirma că hidratarea cimentului are loc în trei etape consecutive: hidroliza fazelor mineralogice, precipitarea C-S-H, portlanditului și a altor produși de reacție respectiv atingerea unei stări de echilibru între produși de hidratare.

Metalele grele modifică, de regulă, aceste reacții de hidratare în sensul că ele pot influența formarea produșilor de hidratare a sistemului liant precum și proprietățile acestora prin alterarea proceselor de nucleație și creștere a produșilor de reacție.

Tehnologia de inertizare a metalelor grele prin procesul S/S este o metodă de gestionare a deșeurilor utilă și eficientă în evitarea contaminării mediului înconjurător cu poluanți metalici proveniți din diverse ramuri ale industriei. Eficacitatea acestei metode poate fi îmbunătățită prin modificarea fazelor mortarelor/betoanelor și controlarea parametrilor cum ar fi temperatura, raportul apă:solid, granulometria materialelor etc, astfel încât să se ajungă la proprietățile mecanice dorite concomitent cu inhibarea acțiunilor nocive ce sunt caracteristice unor metale grele.

O altă problemă care se ridică atunci când vorbim de inertizarea unor metale grele în matrici liante anorganice, este aceea că fazele asociate metalelor grele imobilizate în matrici de mortar/beton au de cele mai multe ori o structură amorfă sau slab cristalină ceea ce poate face procesul de caracterizare a materialelor obținute foarte anevoios. Din această cauză apar și anumite contradicții privind mecanismul principal de fixare a diverselor metale în structura mortarelor/betoanelor. Astfel se poate concluziona faptul că pot exista mai multe moduri de inertizare a metalelor grele în matrici liante anorganice.

Piatra de ciment pare să fie un material ideal pentru inertizarea unor substanțe nocive, atât din punct de vedere al eficienței imobilizării, cât și în ceea ce privește costurile implicate. Dată fiind compactitatea sa relativ mare, ea acționează atât ca barieră fizică în calea solubilizării și

levigării substanțelor nocive, cât și ca participant la reacție, cu formarea unor compuși greu solubili, stabili în mediul de pH bazic, specific pietrei de ciment.

La concentrații mai mici de substanțe nocive, fixarea acestora în piatră de ciment se face preferențial prin adsorbție – în principal pe suprafața fazelor hidrosilicatice, cât și prin formarea de soluții solide cu anumiți hidrocompuși cristalini. La concentrații mai mari, fixarea substanțelor nocive are loc în principal prin formarea și precipitarea unor compuși greu solubili, stabili. Prin asemenea tipuri de reacții pot fi immobilizate în compuși stabili, inclusiv elemente amfotere, a căror solubilitate la pH bazic este ridicată.

Capacitatea de a fixa substanțe nocive crește odată cu durata de hidratare a cimentului. Odată cu avansarea hidratării, porozitatea pietrei de ciment se diminuează, deci bariera fizică în calea pătrunderii unui agent de levigare devine mai eficientă. În plus, progresează procesele de interacție între substanțele nocive și piatra de ciment, cu formare de compuși greu solubili.

Stabilitatea matricei liante și implicit eficiența inertizării sunt puternic influențate de caracteristicile agentului de levigare, cu care acesta vine în contact. În contact cu un agent de levigare neutru, cum este apa simplă, după scurt timp piatra de ciment imprimă acesteia un pH bazic și se ajunge la o situație de echilibru. Dacă piatra de ciment vine în contact cu un agent de levigare menținut constant la pH neutru (de exemplu ape curgătoare) sau chiar acid, stabilitatea sa este grav afectată și capacitatea de immobilizare a substanțelor nocive se pierde în timp. De aceste considerente *trebuie* să se țină seama la alegerea judicioasă a testelor de solubilizare și levigare și la aprecierea utilității rezultatelor astfel obținute, pentru predicția pe termen lung a capacității de immobilizare a substanțelor nocive în piatra de ciment.

C.2. Contribuții originale

În prezenta teză de doctorat, s-au utilizat deșeuri ca și *parte constituantă* a tuturor amestecurilor liante ce au fost studiate. Au putut fi puse în evidență limite și limitări ce impun utilizarea acestora în aceste amestecuri. Prin urmare s-au arătat următoarele:

❖ *deșeurile sau subprodusele rezultate din diferite industrii, diferite de cea a materialelor liante anorganice, pot fi utilizate ca adaosuri în diferite etape de obținere a acestor lianți*, astfel:

➤ la utilizarea unei cenuși grele rezultate din industria energetică (arderea cărbunilor într-o termocentrală) ca **materie primă secundară**, deci ca un adaos de corecție în amestecul de materii prime. Prezența acesteia nu a modificat important caracteristicile chimico-mineralogice ale clincherului obținut și prin urmare nu a modificat comportamentul la întărire și nici caracteristicile fizico-mecanice după întărire a sistemului liant;

➤ la substituirea clincherului cu o cenușă ușoară de proveniență diferită față de industria energetică (cel mai des utilizată), adică de la fabricarea palului, ca **adaos la măcinare** acestuia în vederea obținerii de ciment Portland, au rezultat lianți micști cu proprietăți liante caracteristice care atestă că este posibilă utilizarea lor în practică.

➤ De asemenea s-a observat că, procesele de hidratare-hidroliza sunt încetinite cu creșterea conținutului de cenușă, ca urmare a diluției cimentului, iar natura fazelor de hidratare este asemănătoare cu cea a cimentului Portland unitar hidratat. S-a dovedit, din determinări, că pentru un grad de substituție de 10% a cimentului Portland cu cenușă se obține un comportament mecanic optim;

❖ ***deșeurile sau subprodusele rezultate din diferite industrii pot fi inertizate în diferite matrici liante***, astfel:

➤ s-a analizat influența utilizării ca adaos în matricea linată a unui deșeu bogat în crom, provenit din industria obținerii bicromatului de potasiu, fiind luate în considerare două cazuri:

- inertizarea acestuia în matrici liante obișnuite, pe bază de ciment Portland, cimenturi de tip II A - M și A - L;
- inertizarea acestuia în matrici liante speciale, pe bază de ciment Portland, cimenturi de tip II B-M, numite INERCEM C și D.

S-au constatat următoarele:

➤ în matricile liante pe bază de ciment Portland obișnuit, din punct de vedere al rezistențelor mecanice, s-a observat o mai bună comportare pentru masele liante cu și fără adaos de deșeu pe bază de ciment de tip L, comparativ cu amestecurile liante pe bază de ciment de tip M, care au fost ușor mai slabe. În timp, comportamentul acestor matrici liante a fost similar.

➤ De asemenea, a fost identificată scăderea sistematică a rezistențelor mecanice odată cu creșterea ponderii de deșeu în amestec, fapt ce s-a pus pe seama diluției cimentului în masa liantă;

➤ în matricile liante pe bază de cimenturi speciale INERCEM C și D, din punct de vedere al rezistențelor mecanice s-a observat faptul că numai amestecurile liante fără și cu deșeu pe bază de INERCEM C au dezvoltat oarece rezistențe mecanice. Masele liante fără și cu deșeu pe bază de INERCEM D nu au dezvoltat rezistențe mecanice pe perioada de întărire studiată.

➤ De asemenea, s-a observat scăderea rezistențelor mecanice odată cu creșterea ponderii de deșeu în amestec, fapt explicat prin diluția cimentului în aceste mase sau a încetării procesului de hidratare a cimentului prin prezența deșeurii și, prin urmare, a formării de hidrocompuși, inclusiv hidroxidul de calciu;

➤ din punct de vedere al inertizării elementelor nocive, în matricile liante pe bază de ciment Portland obișnuit, deși concentrația cromului în levigat a crescut proporțional cu cantitatea de deșeu adăugat, totuși, nu a depășit limitele impuse de normativul 95, putându-se considera că, până la o pondere de 36,9% procente masice de deșeu în matricea liantă, fie tip M fie tip L, inertizarea cromului este făcută cu succes;

➤ din punct de vedere al inertizării elementelor nocive, în matrici liante pe bază de cimenturi speciale INERCEM C și D, concentrația cromului în levigat a crescut proporțional cu cantitatea de deșeu adăugat totuși, nu a depășit limitele impuse de normativul 95 până la o pondere a deșeurii în matricea liantă de 18,45% procente masice. Peste aceasta limită, la testul făcut pentru o pondere de 36,9% procente masice deșeu în matricea liantă, ambele matrici au revelat o concentrație de aprox 200 mg/kg pentru cromul prezent în apa de spălare, ceea ce depășește cu mult cele 70 mg/kg impuse ca limita maximă admisă prin ordinul 95;

❖ levigat/nămol de la o stație de epurare a unei gropi de gunoi ***poate fi inertizat în diferite matrici liante***, astfel:

➤ Acest studiu a avut la bază cerița ORDINULUI nr, 757 din 26 noiembrie 2004 cu privire la inertizarea deșeurilor în matrici liante pe bază de ciment Portland. În acest caz s-au utilizat lianți micști pe bază de INERCEM A și E în amestec cu două tipuri de cenuși – grea (E) și ușoară (T).

➤ S-a arătat că aceștia pot fi utilizați cu succes pentru eliminarea și înglobarea levigatului provenit de la depozitele municipale de deșeuri. Masele liante întărite, datorită capacității mari de imobilizare și inertizare de elemente nocive pot fi utilizate, spre exemplu, la închiderea sau astuparea gropii respective.

C.3. Perspective de dezvoltare ulterioară

Toate cazurile studiate pot fi replicate la nivel pilot, ele constituind rezultate importante ce se constituie în soluții demne de urmat pentru a ne asigura buna inertizare a deșeurilor de acest tip.

Ținându-se cont de implicațiile atât economice cât și de mediu, se poate estima că aceste soluții de inertizare și imobilizare de deșeuri pot fi aplicate la nivel macroeconomic.

Disiminare rezultate:

Papers published in ISI listed journals (F.I. cumulativ = 6,039)

1. **C. L. Oproiu**, G. Voicu, A. I. Nicoară, A. I. Bădănoiu, “The Influence of Partial Substitution of Raw Materials with Heavy Ash on the Main Properties of Portland Cements”, Journal of Chemistry, Bucharest, Vol, 69, no, 4, 2018, 860-863
2. **C. L. Oproiu**, M. Pârvan, G. Voicu, A. I. Bădănoiu, “Inertization of an industrial waste rich in chromium in portland composite cements”, Romanian Journal of Materials, 2018, 48 (4), 458-466
3. **C. L. Oproiu**, A. Nicoara, G. Voicu, A. I. Bădănoiu, “The effect of ash resulted in wood-based panels manufacturing process on the properties of Portland cement”, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol, 82, Iss, 1, 2020
4. **C. L. Oproiu**, M.-G. Pârvan, G. Voicu, A.-I. Bădănoiu, R. Truşcă, „Influence of a Chromium-rich Industrial Waste on the Hydration and Hardening Processes of Portland Cements with Slag and Limestone Additions”, Revista de Chimie, Vol,72, no, 2, 2020, 252-271, F.I. = 1.755 (articol submis în 27.06.2019, acceptat spre publicare în 07.08.2019).
5. **C. L. Oproiu**, G. Voicu, A.-I. Bădănoiu, A. I. Nicoară, „The Solidification/Stabilization of Wastewater (From a Landfill Leachate) in Specially Designed Binders Based on Coal Ash”, Materials, Vol,14, Issue 19, no: 5610, 2021 *F.I.* = 3,623.

Lucrări prezentate la conferințe naționale/internaționale

1. M. Pârvan, **C. Oproiu**, G. Voicu, A. Bădănoiu, R. Truşcă, S. Ştefan, “Inertization of an industrial waste containing chromium in a inorganic binder matrix” , Conferința de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice – CONSILOX -12 , 16 – 20 septembrie, 2016, Sinaia, România.
2. G. Voicu, A. Bădănoiu, M.-G. Parvan, **C.-L. Oproiu**, „Inertisation of hazardous of an industrial waste with chromium content in portland cement mortars”, Building materials, constructions and designs of XXI century, vol. abstract, St. Petesburg, Rusia, 2016.
3. **C.Oproiu**, G. Voicu, A.-I. Nicoară, A.-I. Bădănoiu, „Binding properties of masses based on clinker obtained by using fly ash as one component of raw materials”, S6-125, 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 20), 6-7 septembrie, 2017, Brasov, România.