

	<p style="text-align: center;">UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI Facultatea Știința și Ingineria Materialelor Școala Doctorală de Știința și Ingineria Materialelor Splaiul Independenței, Nr. 313, Sector 6, București 060042 Tel/Fax: 021 402 9624; www.sdsim.upb.ro</p>	
---	---	---

Rezumat

TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII PRIVIND EVALUAREA RESURSELOR SECUNDARE DIN
DEPOZITELE DE DEȘURI EXTRACTIVE METALURGICE, ÎN CONTEXTUL
ECONOMIEI CIRCULARE

*CONTRIBUTIONS REGARDING THE EVALUATION OF THE SECONDARY RESOURCES
CONTAINED INTO IRON ORE TAILINGS, IN THE CIRCULAR ECONOMY FRAME*

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. ing. Ion PENCEA

Doctorand: Alina-Cristina POPESCU-ARGEȘ

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. dr. ing. Florin MICULESCU	de la	Universitatea Politehnica din Bucuresti
Conducător de doctorat	Prof. dr. ing. Ion PENCEA	de la	Universitatea Politehnica din Bucuresti
Referent	Prof. dr. Ing. Mihai Ovidiu COJOCARU	de la	Universitatea Politehnica din Bucuresti
Referent	Prof. dr. ing. Costică BEJINARIU	de la	Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Referent	CP I dr. ing. Roxana Mioara PITICESCU	de la	Institutul Național de Cercetare -Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare - IMNR, din București

CUPRINS TEZĂ(T)/REZUMAT(R)

Nr. Cap	Nr. SubCap	TITLU	Pg. T 1	Pg. R 2
		Copertă		
		Contracopertă		
		Pagina de gardă		
		Cuprins	i	i
		Lista figurilor	vi	
		Lista tabelelor	x	
		Lista celor mai utilizate abrevieri	xii	
		Mulțumiri	xiii	
1.		STADIUL DOMENIULUI ABORDAT, RELEVANȚA TEMEI ȘI SCOPUL TEZEI	1	1
2.		MANAGEMENTUL DESEURILOR METALURGICE IN CONTEXTUL ECONOMIEI CIRCULARE A UNIUNII EUROPENE	7	3
	2.1.	Cadrul general al managementului deșeurilor metalurgice	7	3
	2.2.	Aspecte specifice politicii naționale privind deșeurilor metalurgice	10	3
	2.3	Managementul deșeurilor industriale din perspectiva dezvoltării durabile și a economiei circulare	13	3
3.		RESURSELE SECUNDARE DE MATERII PRIME DIN SECTOARELE METALURGICE	18	4
	3.1	Considerații generale	18	4
	3.2	Resursele secundare de materii prime- factor semnificativ al economiei circulare și al rezilienței UE privind aprovizionarea cu materii prime	20	4
	3.3	Deșeurile pulverulente metalurgice- resursa secundara semnificativa de MP/MPC	21	4
	3.3.1.	Valorificarea superioară a prafurilor metalurgice prin sinteza de geopolimeri	22	
	3.3.2	Recuperarea metalelor, reciclarea și reutilizarea zgurilor metalurgice	22	
	3.4	Poziția României față de chestiunea resurselor secundare ca factor semnificativ al economiei circulare	23	4
	3.5	Concluzii privind importanța MPC pentru sfera tehnologie a UE și nu numai	24	5
4.		METODICA DE CERCETARE	25	5
	4.1	Considerații metodologice generale	25	
	4.2	Formularea tematicii tezei privind calificarea unui depozit de deșeuri extractive metalifer neoperațional ca resursă secundară de materii prime	26	
	4.3	Adecvarea metodologiei de cercetare la tematica tezei	32	
	4.4	Bugetul de metode utilizat pentru caracterizarea deșeurilor metalurgice haldate	34	
	4.4.1	Microscopie optică	35	
	4.4.2	Metoda și tehnica de microscopie SEM-ED-XRFS	35	
	4.4.3	Spectrometrie cu fluorescență de radiații X	36	
	4.4.4	Analiza difractometrică a fazelor cristalizate din deșeurile metalurgice pulverulente	37	
	4.4.5	Analiză elementală a materialelor prin spectrometrie de emisie optică prin scânteie electrică SDAR-OES (Spark Discharge in Argon-Optical Emission Spectrometry)	38	
	4.4.6	Metoda de estimare a conținuturilor de umiditate, materii organice și carbonați prin pierdere de masă la încălzire/calcinare	38	
	4.4.7	Asigurarea calității rezultatelor măsurărilor	40	
	4.4.7.1	Estimarea incertitudinii asociată măsurărilor (de laborator)	40	
	4.4.7.2	Estimarea incertitudinii asociată încercării XRFS prin metoda top-down	40	
	4.4.7.3	Estimarea incertitudinii asociată eșantionării	42	
5.		REZULTATE	44	6
	5.1	Modelarea și simularea caracteristicilor eșantionării deșeurilor granulare	44	6
	5.1.1	Introducere	44	
	5.1.2	Modelarea distribuției concentrației critice cu distribuții uniforme în cazul eșantionării incrementale	47	7
	5.1.3	Simularea comportării variabilei R în funcție de scenariile care pot fi întâlnite în practică	50	
	5.1.4	Modelarea eșantionării cu distribuție normala trunchiată a masei eșantionate și distribuție unifomă critică a masei purtatoare de analit	52	9

Contribuții privind evaluarea resurselor secundare din depozitele de deșuri extractive metalurgice, în contextul economiei circulare

5.1.5	Modelarea eșantionării cu distribuții normale trunchiată ale masei eșantionate și a masei purtătoare de analit incorporate în eșantion	57	10
5.1.6	Simularea unor scenarii de eșantionare utilizand distributii normale trunchiate	58	
5.2	Metoda eșantionării echilibrate dublu-rePLICATE pentru estimarea valorilor măsuranzilor aferenți depozitelor de deșuri extractive metalurgice	60	12
5.2.1.	Dezvoltarea bazelor teoretice ale metodei	60	
5.2.1.1	Bazele teoretice ale metodei de eșantionare echilibrată dublu- replicate	60	
5.2.1.2	Modelul statistic al măsuranzilor	64	
5.2.1.3	Dezvoltarea metodei eșantionării echilibrate dublu-rePLICATE	66	
5.2.1.4	Concluzii	67	
5.3	Dezvoltarea și implementarea metodei LOI de recuperare marginală asociată încercării LOI	67	13
5.3.1	Introducere	67	
5.3.2	Materiale și metode	67	
5.3.3	Rezultate si discuții	70	
5.3.4	Concluzii	75	
5.4	Studiu de caz. Investigarea resurselor secundare ale unui depozit de deșuri de la flotarea minereului de fier	76	14
5.4.1	Semnificația și contextul activității	76	14
5.4.2	Algoritmul ELFM de calificare a unui depozit de deseuri extractive metalurgice ca resursa secundara de materii prime	78	14
5.4.2.1	Obiectivele investigațiilor ELFM	78	
5.4.2.2	Algoritmul ELFM de investigare a unui depozit de deșuri	79	15
5.4.3	Aplicarea algoritmului ELFM la situl Teliuc 2	80	15
5.4.4	Rezultatele încercărilor efectuate pe probele prelevate P1...P10	85	17
5.4.4.1	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P1	85	17
a.	Încercarea MO	85	17
b.	Încercarea SEM-EDS	86	17
c.	Încercarea XRFS	88	19
d.	Încercarea DRX	92	20
e.	Rezultatele măsurărilor LOI	93	21
5.4.4.2	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P2	94	
a.	Încercarea MO	94	
b.	Încercarea SEM-EDS	95	
c.	Încercarea XRFS	97	
d.	Încercarea DRX	99	
e.	Rezultatele măsurărilor LOI	100	
5.4.4.3	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P3	100	
a.	Încercarea MO	100	
b.	Încercarea SEM-EDS	101	
c.	Încercarea XRFS	103	
d.	Încercarea DRX	105	
e.	Rezultatele măsurărilor LOI	106	
5.4.4.4	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P4	107	
a.	Încercarea MO	107	
b.	Încercarea SEM-EDS	107	
c.	Încercarea XRFS	109	
d.	Încercarea DRX	111	
e.	Rezultatele măsurărilor LOI	112	
5.4.4.5	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P5	113	
a.	Încercarea MO	113	
b.	Încercarea SEM-EDS	113	
c.	Încercarea XRFS	115	
d.	Încercarea DRX	118	
e.	Rezultatele măsurărilor LOI	118	
5.4.4.6	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P6	119	
a.	Încercarea MO	119	
b.	Încercarea SEM-EDS	119	

Contribuții privind evaluarea resurselor secundare din depozitele de deșuri extractive metalurgice, în contextul economiei circulare

	c.	Încercarea XRFS	121	
	d.	Încercarea DRX	124	
	e.	Rezultatele măsurărilor LOI	125	
	5.4.4.7	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P7	125	
	a.	Încercarea MO	125	
	b.	Încercarea SEM-EDS	126	
	c.	Încercarea XRFS	129	
	d.	Încercarea DRX	131	
	e.	Rezultatele măsurărilor LOI	131	
	5.4.4.8	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P8	132	
	a.	Încercarea MO	132	
	b.	Încercarea SEM-EDS	132	
	c.	Încercarea XRFS	135	
	d.	Încercarea DRX	137	
	e.	Rezultatele măsurărilor LOI	138	
	5.4.4.9	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P9	138	
	a.	Încercarea MO	138	
	b.	Încercarea SEM-EDS	139	
	c.	Încercarea XRFS	141	
	d.	Încercarea DRX	143	
	e.	Rezultatele măsurărilor LOI	144	
	5.4.4.10	Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P10	144	
	a.	Încercarea MO	144	
	b.	Încercarea SEM-EDS	145	
	c.	Încercarea XRFS	147	
	d.	Încercarea DRX	149	
	e.	Rezultatele măsurărilor LOI	150	
	5.4.5	Prelucrarea și analiza rezultatelor obținute pe eșantioanele prelevate	150	22
	5.4.5.1	Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor SiO ₂ la nivel de depozit	152	24
	5.4.5.2	Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor Fe ₂ O ₃ la nivel de depozit	153	25
	5.4.5.3	Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor CaO la nivel de depozit	154	26
	5.4.5.4	Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor MgO la nivel de depozit	156	27
	5.4.5.5	Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor Al ₂ O ₃ la nivel de depozit	157	
	5.4.5.6	Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor unor elemente critice prezente în iaz	157	
	5.4.5.7	Concluzii	160	28
	5.5	Caracterizarea complexă a unor concentrate obținute din deșuri de la procesarea minereurilor de Fe	161	28
	5.5.1	Introducere	161	
	5.5.2	Specificitatea procesului aluminotermic aplicat deșeurilor metalurgice solide care conțin oxizi de fier	161	
	5.5.3	Materiale și metode	162	28
	5.5.4	Rezultate și discuții	163	29
	5.5.5	Concluzii	166	31
6.		CONCLUZII	167	32
	6.1	Concluzii generale	167	32
	6.2	Contribuții personale și originale	174	35
	6.3	Perspectivă de dezvoltare ulterioară	176	37
		Bibliografie selectivă	178	40

Notă. Numerotarile figurilor, tabelor, ecuațiilor și referințelor în acest rezumat sunt cele preluate din teză pentru a facilita cititorului o identificare facilă a textului din teza care face referire pe larg la mențiunile din acest rezumat.

Cuvinte cheie: metalurgie, resurse secundare, depozite de deșuri extractive, valorificare, ecologizare, managementul comprehensiv al depozitelor de deșuri extractive metalurgice, eșantionare, materii prime critice, Politica de Economie Circulară a UE.

CAPITOLUL 1. STADIUL DOMENIULUI ABORDAT, RELEVANȚA TEMEI ȘI SCOPUL TEZEI

Creșterea globală a populației, împreună cu progresele tehnologice și creșterea nivelului de trai a generat o creștere dramatică a consumului de resurse minerale, metale, biomasă etc. [1]. Se consideră ca în acest deceniu se consumă ca și cum populația Terrei ar beneficia de resursele a trei planete de mărimea Pământului [2]. Efectul apetitului tot mai mare de consum al resurselor prelucrate s-a suprapus cu efectul detrimental al modelului economico-industrial nesustenabil practicat până de curând, denumit economie liniară (Fig. 1.1a) [3]. Pentru contracararea tendințelor sistemice detrimentală, UE și-a anunțat obiectivul de a deveni **economia cea mai eficientă din lume în ceea ce privește utilizarea resurselor [1] prin implementarea** conceptului de Economie Circulară lansat în 2015. [1, 3-5]. În 2020, UE a publicat un plan de acțiune pentru economia circulară [3]. Acest plan prevede închiderea buclei materialelor utilizate la fabricarea mărfurilor, pentru a obține zero deșeuri (Fig. 1.1 b).

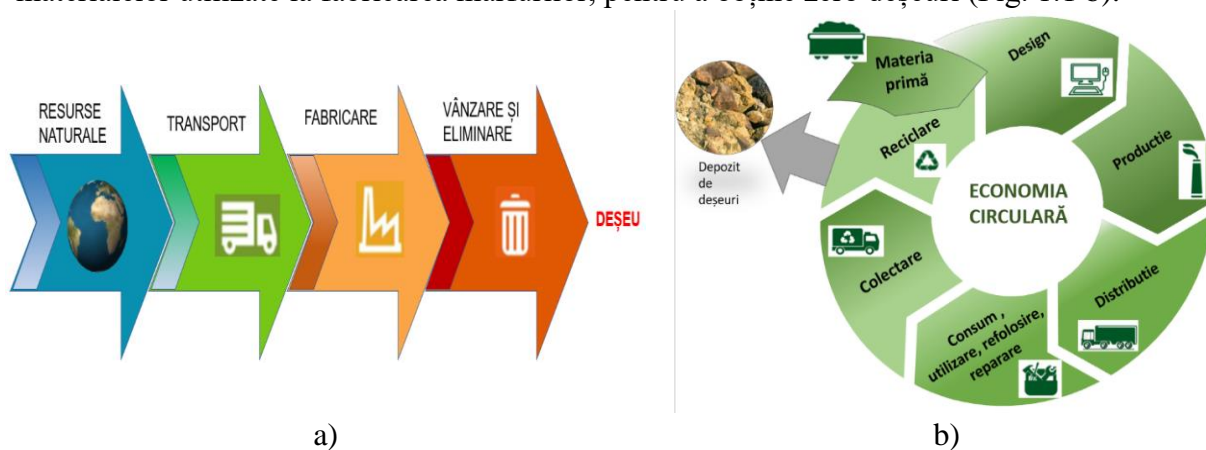


Fig. 1.1. Structuri economice: a) economie liniară; b) economie circulară [4].

O altă problemă a UE o reprezintă aprovizionarea cu **materii prime critice (MPC)**, în special așa-numitele ”pământuri rare” și metale speciale (Li, Mg, Ni, Ti, V) (Tabelul 1.1) care sunt specificate în lista UE a **materialele critice (MC)** din 2020 și care conține 30 MPC, față de 14 MPC în 2011, 20 MPC în 2014 și 27 MPC în 2017.

Tabelul 1.1 Relevanța materiilor prime critice pentru ecosistemele industriale

	Industria aerospațială/ de apărare	Materiale textile	Produse electronice	Industria mobilității/ autovehiculelor	Industria energointensivă	Energie din surse regenerabile	Sectorul agroalimentar	Sănătate	Sectorul digital	Construcții
Antimoniu	✓	✓		✓						✓
Baritină				✓	✓			✓		✓
Bauxită	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Beriliu	✓		✓	✓		✓		✓		
Bismut	✓		✓		✓			✓		✓
Borat	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
Cobalt	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓	
Huila de cocs				✓	✓	✓				
Fluorină					✓		✓			
Galiu	✓		✓	✓		✓			✓	✓
Germaniu	✓		✓		✓	✓				
Hafniu	✓		✓		✓	✓			✓	
Indiu	✓		✓			✓			✓	
Litiu	✓		✓	✓	✓	✓			✓	
Magneziu	✓		✓	✓	✓	✓			✓	✓
Grafit natural	✓		✓	✓	✓	✓			✓	✓
Cauciuc natural	✓	✓		✓				✓		
Niobiu	✓		✓	✓	✓			✓		✓
Rocă fosfatică					✓		✓			
Fosfor	✓				✓		✓			
Scandiu	✓			✓		✓				
Siliciu metallic	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓
Stronțiu	✓		✓		✓			✓		✓
Tantal	✓		✓		✓	✓			✓	
Titan	✓		✓	✓	✓			✓		✓
Wolfram	✓		✓	✓	✓	✓		✓		
Vanadiu	✓		✓	✓	✓	✓		✓		✓
Metale din grupa platinei	✓		✓	✓	✓	✓		✓		
Pământuri rare grele	✓		✓	✓	✓	✓		✓		✓
Pământuri rare ușoare	✓		✓	✓	✓	✓		✓		✓

UE importa peste 95% din MPC și este dependentă de furnizorii majoritari precum China, Rusia, SUA, Australia, Brazilia. CE considera ca succesul UE în ceea ce privește transformarea și modernizarea economiei sale depinde de asigurarea în mod durabil a materiilor **prime principale și secundare**, necesare pentru extinderea tehnologiilor curate și digitale în toate ecosistemele industriale ale UE [10, 52, 59]. **MC** din lista 2020 [7] sunt absolut necesare pentru dezvoltarea strategică a industriei UE, respectiv producerea unei game largi de produse așa cum rezulta din Tabelul 1.1 în care se oferă o viziune sinoptică a aplicațiilor MC[52]. Pe cale de consecință, UE s-a orientat în direcția valorificării resurselor secundare în direcția obținerii de **MPC/MC și metale de bază** prin **valorificarea** deșeurilor extractive metalurgice din depozitele istorice sau operaționale. Din acest motiv, UE (CE) a inițiat programul de cercetare ERA-MIN sub egida HORIZON 2020 pentru explorarea resurselor secundare existente în spațiul UE cât și a identificării celor mai eficiente tehnologii de valorificare a resurselor secundare. Proiecte de succes au fost NEMO, RE-MINE (cu participare românească), ENVIREE, (cu participare românească), METGROW+ (Metal Recovery from Low Grade Ores and Wastes) (<https://metgrowplus.eu/>), etc[10]. În anul 2007 au fost inventariate 1369 de depozite de deșuri în România, care conțin aproximativ **80 miliarde de tone de deșuri metalurgice**. Dintre acestea, există un număr de aproximativ **93 de iazuri de steril cu un volum total de aproximativ 324 milioane m³** de steril stocat [13].

EU dispune de o resursă minoră de MPC extractibile (genuine) (Fig. 1.2).

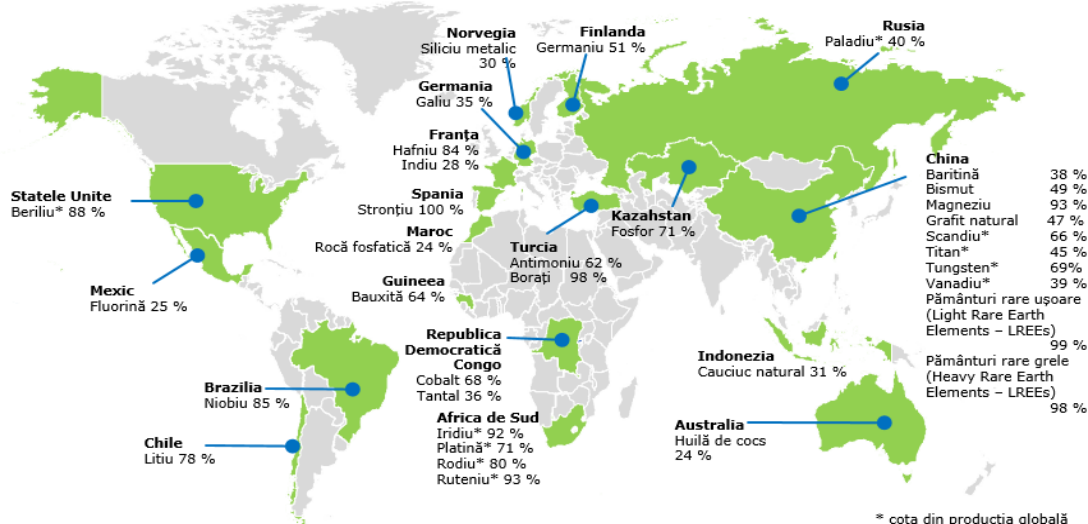


Fig. 1.2 Resurse primare de MPC la nivel mondial [10]

Deșeurile extractive metalurgice depozitate în iazuri și halde (depozite istorice) au volume mari, ocupă suprafețe de teren mari și creează probleme de mediu și de sănătate umană pe care România, conform Directivei Deșeurilor, are obligația să le rezolve.

Tema tezei de față se circumscrie acestei probleme și vine cu o idee inovatoare de mare valoare economică dar și cu o abordare tehnică nouă, respectiv comutarea perspectivei de investiție în remediere convențională în nouă concepție denumită ”Enhanced Lendfils Mining&Management” (ELFMM), respectiv ”Managementul comprehensiv al depozitelor de deșuri” [16-18]. În acest context, teza abordează problematica calificării haldelor ca resurse secundare și, în limitele capacității de cuprindere a unei teze, creează competența privind problematica: ELFMM, eșantionarea haldelor, analize de laborator aferente eșantionării, procesarea statistică a datelor etc., ceea ce contribuie la creșterea circularității industriei metalurgice din România. Astfel, obiectivul principal al tezei este **fundamentarea** valorificării resursei secundare din conturul metalurgic Românesc prin implementarea ELFMM.

CAPITOLUL 2. MANAGEMENTUL DEȘEURILOR METALURGICE ÎN CONTEXTUL ECONOMIEI CIRCULARE A UNIUNII EUROPENE

2.1. Cadrul general al managementului deșeurilor metalurgice

Industria metalurgică este recunoscută ca fiind mare generatoare de deșuri. Deșeurile metalurgice, în mod generic fac obiectivul tezei, dar abordarea se face din perspectiva valorificării unor halde/iazuri de deșuri siderurgice în care exista probabilitatea de a identifica metale de bază (Fe, Cu, Zn etc.) sub forma de compuși sau, în cazuri fericite, MPC sub forma de compuși complecși precum monazina, calcopyrite, marcasite, pyrrhotine etc.[39 -41].

2.2. Aspecte specifice politicii naționale privind deșeurilor metalurgice

Politica României privind gestionarea de ansamblu a deșeurilor se subsumează politicii UE, și este specificată în ”Strategia Națională de Gestionare a Deșeurilor” (SNGD), revizuită în anul 2013 și aprobată prin HG 870/2013 [42]. SNGD este implementată prin Planul Național de Gestionare a Deșeurilor (PNGD). Scopul PNGD este de a dezvolta un cadru general propice gestionării deșeurilor la nivel național cu efecte negative minime asupra mediului. PNGD oferă date privind situația deșeurilor din România la nivelul perioadei 2010 – 2014, și face o proiecție a cantităților de deșuri pentru perioada 2015 – 2025. De asemenea, PNGD acoperă perioada **2018 – 2025**. Deja, previziunile UE în domeniul deșeurilor industriale au diferite orizonturi, respectiv pe **termen scurt-2025, termen mediu-2030 și termen lung-2050**. Din analiza informațiilor publice privind PNGD, se poate afirma că nu există o metodologie clară promovată la nivel de țară privind valorificării deșeurilor haldate și eradicării acestei probleme.

Tematica tezei se conformează obiectivelor PNGD-ului, prin aceea că dezvoltă, pentru prima dată la nivel național, cea mai nouă metodă de investigare holistică a depozitelor istorice de deșuri. Aceasta metodă conduce la identificarea necesităților investiționale în direcția reducerii efectelor dăunătoare ale acestor depozite în contextul oportunității oferite de UE care este interesată de creșterea rezilienței ei pe baza resurselor secundare latente din Europa.

2.3. Managementul deșeurilor industriale din perspectiva dezvoltării durabile și a economiei circulare

Paradigma Economiei Circulare impune o schimbare fundamentală a abordării utilizării **resurselor secundare**-din corpul careia **deșeurile metalurgice** fac parte-, care include abordări inter-dependente în domeniul energiei, gestionării materialelor etc. Noua problemă a managementului durabil/sustenabil al materialelor include două concepte inovatoare:

- 1) **Managementul comprehensiv al deșeurilor** cunoscut în mod special sub denumirea engleză ”Enhanced Waste Management” (EWM) [47] și
- 2) Mineritul comprehensiv al depozitelor de deșuri, cunoscut în domeniul sub denumirea ”Enhanced Landfill Mining” (ELFM) [48].

În cadrul EWM, prevenirea și reutilizarea/reciclarea devin și mai cuprinzătoare în sensul că se pune problema valorificării totale a deșeurilor astfel încât **ideea depozitării de deșuri ca „o soluție finală” să fie exclusă**.

Managementul ELFM, se adresează în special haldelor/iazurilor masive de deșuri metalurgice care sunt atractive pentru businessul din domeniul deșeurilor și este destinat să răspundă mult mai pertinent la întrebările oamenilor de afaceri care constau în general în:

Care sunt materialele secundare exploatabile/vandabile?

Care sunt cantitățile disponibile i.e. volume, masă ?

Există riscuri i.e. deșuri periculoase sau radioactive etc. ?

Aplicarea integrală și corectă a algoritmului ELFM (Enhanced Landfill Mining and Management), este singura modalitate de a obține datele și informația pertinentă care să fundamenteze răspunsurile la întrebările oamenilor de afaceri care promovează business-uri specifice valorizării deșeurilor metalurgice și să elimine surse de poluare cu amploare mare.

CAPITOLUL 3. RESURSELE SECUNDARE DE MATERII PRIME DIN SECTOARELE METALURGICE

3.1. Considerații generale

Producția de bunuri la nivel mondial se bazează în mare parte pe resurse minerale extrase din scoarța Pământului. Materiile prime constituie baza economiei UE în prezent și vor fi și în viitor, asigurând locuri de muncă și competitivitate. Din acest motiv, aprovizionarea cu materii prime din resurse interne sau de pe piața mondială este esențială pentru menținerea și îmbunătățirea calității vieții [50]. Materiile prime neenergetice sunt utilizate în toate industriile care produc bunuri de consum. Din acest motiv acestea sunt considerate fundamentale întrucât sunt de neînlocuit. În acest context, CE pune accent pe intensificarea cercetării în domeniul tratării deșeurilor astfel încât să se găsească *soluții tehnologice prin care deșeurile industriale să contribuie la evitarea situațiilor în care materii prime valoroase ajung în depozitele de deșuri*. De asemenea, forurile CE sunt îngrijorate de faptul că s-au exportat în afara spațiului UE cantități semnificative de resurse sub forma deșeurilor și a reziduurilor. Aceste resurse exportate ar fi putut fi reciclate în materii prime secundare în interiorul UE. [52].

Dificultatea de aprovizionare cu precursori ai metalelor rare (REE), în general oxizi, constă atât în penuria minereurilor care să aibă concentrații de REE care să fie propice exploatarei tehnologice la scara industrială cât și a costurilor tehnologice. Din cauza dificultăților de extracție prețurile precursorilor de metale rare sunt mari. În anul 2018, costul oxidului de Neodim (Nd_2O_3), a fost de 107.000 \$/tonă. Este de așteptat ca prețul acestuia să urce la 150.000 \$/t până în anul 2025. Europiu, $Z=63$, este și mai scump, 712.000 \$/t [56].

3.2 Resursele secundare de materii prime-factor semnificativ al economiei circulare și al rezilienței UE privind aprovizionarea cu materii prime

Un aspect deosebit care are impact asupra valențelor tezei este decizia CE de a facilita dezvoltarea *unei piețe funcționale a UE pentru materiile prime secundare*. Mai mult, CE va implementa o serie de măsuri care să sprijine această piață, precum introducerea unor cerințe *privind anumite nivele/procente de material reciclat incorporat în produsele fabricate*.

3.3. Deșeurile granulare metalurgice- resursa secundară semnificativă

Recuperarea metalelor și reciclarea **deșeurilor granulare** metalurgice prezentată în acest subcapitol abordează principalele resurse secundare care sunt întâlnite în practica internațională dar și națională, respectiv fracția granulară, inclusiv pulverulentă, din depozitele de deșuri aferente siderurgiei și extracției minereurilor feroase.

O problemă aparte a haldelor de deșuri extractive metalurgice o reprezintă drenajul acid (Acide Mineral Drainage -AMD) [70]. În prezent, din cauza necesității de resurse care conțin metale rare critice și a legislației UE care impune condiții de mediu din ce în ce mai stricte, AMD este luată în considerare ca o sursă potențială pentru recuperarea metalelor ca parte a strategiei ample de remediere a AMD și de creștere a circularității industriei metalurgice [74].

3.4. Poziția României față de chestiunea resurselor secundare ca factor semnificativ al economiei circulare

România își precizează poziția față de noile tendințe ale UE în documentul Strategia Națională pentru Dezvoltarea Durabilă a României 2030, [42] denumită succint SNDDR2030 [20]. SNDDR2030, referitor la Obiectivul 9, are ca țintă 2030, printre altele, *”Reabilitarea industriilor pentru a deveni durabile, cu eficiență sporită în utilizarea resurselor și adoptare sporită a tehnologiilor și proceselor industriale curate și ecologice, ...”* [20].

Surprinzător, SNDD 2030 nu prevede nimic legat de utilizarea resurselor secundare care se găsesc în cantități mai mult decât semnificative pe teritoriul României.

România și-a asumat sarcini rezultate din documentele CE/EU în domeniul eradicării poluării cauzate de depozitele de deșuri extractive pe care nu le-a îndeplinit. Aceste sarcini

se reflecta și în documentele guvernării actuale: "*Utilizarea rațională a resurselor naturale, inclusiv a materialelor considerate astăzi deșuri, având ca prioritate reutilizarea resurselor deja existente în circuitele economice locale și naționale prin reintroducerea deșeurilor în economia circulară*"[20]

3.5. Concluzii privind importanța MPC pentru sfera tehnologiei a UE și nu numai

Succesul UE în ceea ce privește transformarea și modernizarea economiei sale depinde de asigurarea în mod durabil a materiilor prime principale și secundare, necesare pentru extinderea tehnologiilor curate și digitale în toate ecosistemele industriale ale UE [10, 52, 59].

România este vizată ca resursa de MPC, în special pentru **grafit natural** dar și pentru **metale critice precum Ti, Tu, V**. În România, industria extractivă aferentă metalurgiei și-a încetat practic existența dar în urma ei au rămas circa **340 miliarde m³** de deșuri specifice.

Abordările tradiționale de gestionare a acestor deșeurilor sunt nesustenabile.

Aplicarea principiilor și pacticii internaționale de valorificare a iazurilor/haldelor de deșuri conform ELFMM este singura soluție viabilă la nivelul României. În acest context, România **are o șansa istorică de a eradica** o parte din depozitele istorice de deșuri care îi creează probleme de mediu și de inter-relationare cu CE/UE dacă va dovedi că iazurile/haldele pe care le deține sunt surse secundare de MPC, simultane cu alte resurse convenționale.

CAPITOLUL 4. METODICA DE CERCETARE

Tematica abordată în teză impune un caracter interdisciplinar al activității de cercetare aferentă, caracter care impune o metodică de cercetare complexă. În acest context, s-a utilizat în mod eficient achiziția de informații și know-how din surse disponibile și dezvoltarea de know-how care să completeze necesarul realizării unor obiective punctuale ale tezei. Astfel, elementele managementului ELFMM au fost documentate pe baza literaturii de specialitate și s-a construit un algoritm de aplicare a acestuia în cazul deșeurilor haldate din România. Construirea modelului conceptual al sitului Teliuc 2 s-a realizat conform algoritmului menționat cu mijloacele disponibile. Construirea modelului distribuției resursei secundare din iazul Teliuc 2 s-a realizat cu know-how-ul dezvoltat în teză pe baza modelului EURACHEM a Eșantionării Echilibrate Dublu Replicate (EEDR) [125], și a unor metode și tehnici moderne de investigare a deșeurilor granulare/pulverulente precum microscopie optică (MO) și electronică (SEM-EDS), spectrometrie analitică (XRFS, SDAR-OES), difracția radiațiilor X (XRD), pierdere la calcinare (loss-on-ignition, LOI). Pentru cunoașterea bugetului de incertitudine și a amplitudinii efectelor factorilor de incertitudine s-au efectuat studii teoretice originale care fundamentează și orientează modalitățile de abordare a eșantionării iazurilor. În acest sens, abordările originale de tip "top-down" de estimare a incertitudinii de măsurare dezvoltate în lucrările [129, 130], corroborează cu un algoritm eficient de **analiza de corelație și de auto-corelație a datelor, publicat în [131]**, a stat la baza adaptării și dezvoltării metodei EEDR și creării algoritmului de analiză "*ANOVA în două trepte*" a datelor XRFS pentru stabilirea conținuturilor din iazul Teliuc 2, precum SiO₂, Fe₂O₃, CaCO₃, Al₂O₃, Y, Sr, Ba etc. Practica standard a laboratoarelor acreditate RENAR conform SR EN ISO/IEC 17025:2018 constă în precauțiune maximă *vis-à-vis* de extinderea aplicării rezultatului la lotul din care a fost prelevată proba analizată. Marea majoritate a rapoartelor analitice menționează "*Rezultatul se referă doar la proba încercată*"! Extinderea rezultatelor obținute pe probe eșantionate (10) la nivelul iazului a impus depășirea paradigmei anterioare datorată variabilității probelor prelevate din același lot. Acest demers s-a efectuat în manieră științifică prin îmbinarea cercetării teoretice prin modelarea și simularea cazurilor de interes practic și, subsecvent, prin dezvoltarea unei metode inginerești (EEDR) eficiente și relativ ieftină. Această abordare asigură consistență și eficiență deosebită cercetării în domeniul ELFMM întrucât metodologia de cercetare modernă se bazează pe axioma "***Teoria ghidează, experimentul decide***"

CAPITOLUL 5. REZULTATE

Obiectivul practic al tezei este dezvoltarea și implementarea metodologiei de calificare a unui depozit de deșuri extractive metalurgice ca resursă secundară, conform algoritmului ELFMM. Particularitatea tezei schimbă paradigma analizei de laborator în sensul că rezultatul *nu se referă numai la proba analizată/incercată* ci este utilizat pentru o estimare a conținutului de analit țintă la nivel de iaz prin intermediul teoriei eșantionării (Theory Of Sampling -TOS) a materialelor granulare. Modelarea matematică a eșantionării la nivel de unitate/granulă se bazează pe teoria TOS dezvoltată de P. Gy [117]. În teza nu se dezvoltă modelul teoretic Gy deoarece eșantionarea discretă (granulă-cu-granulă) nu se aplică la iazurile de steril întrucât acestea conțin >90 % material pulverulent cu granule de dimensiuni mici (200 nm...1 mm). Întrucât, eșantionarea discretă este inaplicabilă, a trebuit să se dezvolte metode proprii de simulare a situațiilor posibile în cazul eșantionării incrementale i.e. prin prelevare de material la nivel macro (2...5 kg) cu ustensile comune, scafă, mini-lopată, lopată etc.

Încercările necesare măsurării conținuturilor de analiți din deșeu (XRFS, EDS, XRD) implică un șir de sub-eșantionări (Fig. 4.6) cu efecte detrimentală puternice asupra reprezentativității probei analitice în raport cu conținutul efectiv la nivel de iaz/depozit.

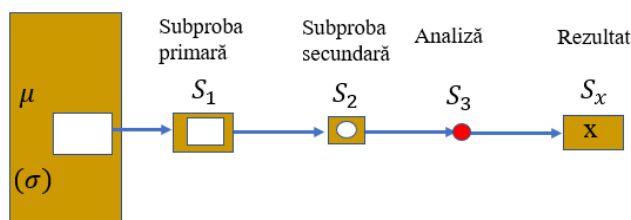


Fig. 4.6. Reprezentarea schematică a sub-eșantionării impuse de procesul analitic

Problema eșantionării este obținerea **probei reprezentative** care să aibă aceleași caracteristici precum cele ale iazului (conținuturi de minerale, granulație etc). **Reprezentativitatea probei analitice este critică** întrucât iazul poate conține zeci de mii de m³ de deșeu iar proba analitică are un volum de ordinul a câțiva mm³! De aceea, realizarea corectă a eșantionării și a procesului analitic integrat este esențial pentru caracterizarea unei halde/iaz. Realizarea corectă a eșantionării și interpretarea rezultatelor analitice impune cunoașterea comportării rezultatelor analitice în funcție de nivelul/concentrația distribuțională a analitului țintă. Acest fapt se realizează în mod eficient doar prin analiza și simulare teoretică. Pentru realizarea obiectivelor tezei a fost necesar să se dezvolte metoda LOI și metoda EEDR. În acest context, în Capitolul 5 sunt prezentate rezultate privind simularea caracteristicilor eșantionării deșeurilor granulare (funcțiile de distribuție asociate concentrației masei purtătoare de analit, valoarea medie și dispersia concentrației masei purtătoare de analit). Subsecvent, sunt prezentate principiile și implementarea metodei recuperării marginale aferentă LOI. Metoda EEDR este preluată din documentele EURACHEM [125, 127], adaptată și dezvoltată pentru a fi aplicată la eșantionarea iazului Teliuc 2 rezultat de la procesarea deșeurilor extractive feroase.

5.1. Modelarea și simularea caracteristicilor eșantionării deșeurilor granulare

Problema studierii prin simulare a eșantionării **se rezumă în principal la stabilirea ordinului de mărime al incertitudinii concentrației eșantionate în raport cu concentrația iazului/lotului.** În accepțiunea simplificată în care elementul de interes este conținut de particulele de tip A, care sunt minoritare în raport cu numărul de particule de tip B, care formează ganga, se poate calcula concentrația unui eșantion cu relația:

$$c_E = c_o * \frac{Y}{X} = c_o * R \quad (5.1)$$

în care Y reprezintă masa elementelor de tip A din eșantion, X masa eșantionului, c_E concentrația analitului în eșantion, c_o -concentrația analitului în masa Y iar R este variabila aleatoare asociată raportului de variabile aleatoare i.e. $R=Y/X$.

În acest context, varianța (dispersia), notată σ^2 , a concentrației c_E , ar putea fi estimată cu exactitate sporită dacă se cunoaște distribuția variabilei R, respectiv:

$$\sigma^2(c_E) = c_o^2 * \sigma^2(R) \quad (5.2)$$

Daca se noteaza varianța concentrației c_E cu σ_{cE}^2 și varianța lui R cu σ_R^2 atunci abaterea standard relativă a concentrației eșantioanelor este:

$$\sigma_{RcE} = \frac{\sqrt{\sigma_{cE}^2}}{c_E} = \frac{\sqrt{c_o^2 * \sigma_R^2}}{c_o * \mu_R} = \frac{\sigma_R}{\mu_R} = \sigma_{RR} \quad (5.3)$$

în care μ_R este media lui R iar σ_{RR} este abaterea standard relativă a variabilei R.

Astfel, daca se estimează σ_{RR} pe cale teoretică se poate afirma ca s-a estimat și abaterea standard relativă a concentrației datorită variabilității analitului ca proporție cat și ca distribuție în eșantion. *Această cale este deosebit de valoroasă întrucât este singura care permite obținerea în mod eficient a informației despre performanțele eșantionării cu costuri mici. De asemenea, acesta abordare permite explorarea anumitor scenarii de eșantionare ceea ce este echivalent cu efectuarea de studii de caz prin simulare.*

5.1.2. Modelarea distribuției concentrației critice cu distribuții uniforme în cazul eșantionării incrementale

Acest model corespunde celui mai nefavorabil caz atunci cand X si Y nu au tendinte centrale, (de cluster-izare) implicit au disperii mari. În acest caz, distribuțiile de probabilitate ale variabilelor X si Y sunt date de relațiile:

$$f_X(x) = \begin{cases} \frac{1}{2b}, & x \in [x_o - b; x_o - b] \\ 0, & x \notin [x_o - b; x_o - b] \end{cases} \quad (5.8)$$

$$f_Y(y) = \begin{cases} \frac{1}{2a}, & y \in [y_o - a; y_o - a] \\ 0, & y \notin [y_o - a; y_o - a] \end{cases} \quad (5.9)$$

Valoarea teoretica a mediei variabilei $R=Y/X$ rezultată din calcule este:

$$\mu_R = \frac{y_o}{2b} * \ln\left(\frac{x_o+b}{x_o-b}\right) \quad (5.19)$$

Relația (5.19) demonstreaza ca valoarea concentrației medii a analitului, care este proporțională cu μ_R , nu depinde de mărimea incertitudinii de realizare a lui y_o care este proporțională cu a , care este largimea semintervalului de variație a lui y_o .

Pentru $b/x_o < 0.05$, expresia lui μ_R se poate simplifica neglijand termenii in b/x_o cu puterii mai mari decat 2 în dezvoltarea in serie Taylor a logaritmului din rel(5.19), respectiv:

$$\mu_R \approx \frac{y_o}{x_o} \left(1 + \frac{b^2}{3 * x_o^2}\right) \quad (5.21)$$

Relația precedenta arata ca valoarea medie a lui R este cea asteptata i.e. y_o/x_o cu o deplasare ("bias") pozitivă care depinde numai de distribuția lui X!

Estimarea varianței lui R este de cel mai mare interes, intrucat aceasta exprima inexactitatea măsurării. In cazul MPC analitul se gaseste in minereu în concentrații $\ll 1\%$. Estimarea unor astfel de continuturi pe baza eșantionării devine o problemă întrucât eșantioanele de volum mic au cea mai mare probabilitate de a preleva o masa mica de analit.

Varianța lui R, notată $V(r)$ este calculata cu binecunoscuta relație:

$$V(r) = \overline{r^2} - \mu_R^2 \quad (5.22)$$

în care $\overline{r^2}$ reprezinta media lui r^2 .

Aplicand rel.(5.22) se obține:

$$V(r) = \frac{1}{6g} * \left(\frac{\mu - gu}{1-u}\right)^3 * \frac{3-u}{1+u} + \frac{1}{6g} * \left[8 * u^2 * \left(\frac{g-\mu}{1-u^2}\right)^3 + 6 * (g - \mu) * \frac{\mu^2 - g^2 * u^2}{(1-u^2)^2} \right] + \frac{1}{6g} * \left(\frac{\mu + gu}{1+u}\right)^3 * \frac{3+u}{1-u} - \left[\frac{y_o}{2b} * \ln\left(\frac{x_o+b}{x_o-b}\right)\right]^2 \quad (5.29)$$

în care $\mu = y_o/x_o$, $u = b/x_o$ si $g = a/b$.

Rel.(5.29) arata ca varianța raportului R depinde într-un mod complicat de media teoretică $\mu = \mu_R$, de raportul largimilor distribuțiilor $g=2a/2b$, dar in mod special de incertitudinea relativă $u=b/x_0$ i.e. de incertitudinea cu care se realizeaza eșantionarea masei care poate fi asociata cu **reproductibilitatea masei eșantionate**. Pentru aplicarea rezultatelor teoretice obținute pe baza utilizării distribuțiilor uniforme se impune simularea computerizată pentru mai multe scenarii de interes practic. Aceste scenarii sunt descrise in teză. In acest rezumat sunt prezentate doar cazurile mai speciale. Astfel, distribuțiile de probabilitate ale lui R pentru eșantioane cu volum relativ mare au profile trapezoidale pentru concentrații între 1% și 0,01% (Fig. 5.11.a) atata timp cat nu se schimba factorii b/x_0 și a/y_0 . *Acest lucru este demn de remarcat și folosit in practică*. Daca volumul eșantionului scade atunci forma distribuției lui R se schimba si abaterea standard relativă crește așa cum se arata in Fig. 5.11 a, b, c. (în inset sunt date valorile mărimilor X, b, Y, a, CV-coeficientul de variație al lui R, FN-factorul de normare care estimeaza completitudinea calculului efectuate in timpul simulării)



Fig. 5.11. Tipuri de distribuții ale lui R derivate din distribuția generală $f_R(r)$: a) trapezoidală asimetrică; b) curbilinie cu palier; c) sigmoidă inversată

Concluzii:

- i) Modelarea dispersiei asociată concentrației c_E cu funcții de distribuții uniforme este pertinentă pentru că variația masei care conține analit nu are un model fizic care să indice o cluster-izare a valorilor acesteia in eșantionul extras.
- ii) Modelarea varianței asociată concentrației c_E cu funcții de distribuții uniforme este conformă SR Ghid ISO/CEI 98-3:2010 "Ghid pentru exprimarea incertitudinii de masurare".
- iii) Profilele distribuțiilor asociate lui R sunt trapezoidale pentru $c_E > 0.1\%$ și capătă forme curbilinii pentru $c_E < 0.1\%$. pentru valori mici ale c_E și eterogenitate distribuțională mare, distribuția lui R devine uniformă, mărginită la stanga de zero, ceea ce arata ca o singura eșantionare are șanse egale de a furniza rezultate între 0% și $2c_E$, ceea ce este inacceptabil pentru actul decizional.
- iv) RSD-urile asociate c_E se plaseaza in intervalul [30%; 60%] ceea ce arată că eșantionarea este factorul critic al investigării potentialului unei iaz ca resursă secundară de materiale critice i.e. MPC.

5.1.4. Modelarea eșantionării cu distribuție normală trunchiată a masei eșantionate (X) și distribuție unifomă a masei purtatoare de analit (Y)

Aceasta modelare vizeaza scenariul cel mai favorabil pentru cazul investigării iazurilor/haldelor in vederea estimării continuturilor de pamânturi rare si alte elemente specificate din lista de MPC. In acest caz masa eșantionului se realizeaza cu precizie σ suficient de bună iar valoarea lui X este centrată pe valoarea sa medie, notată în acest caz cu μ . Masa eșantionului (X) are distribuția:

$$f_X(x) = \begin{cases} C * \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (5.31)$$

în care C este constanta de normare, respectiv:

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma * \Phi\left(\frac{\mu}{\sigma}\right)} \quad (5.32)$$

în care $\Phi\left(\frac{\mu}{\sigma}\right)$ este distribuția cumulativă a distribuției normale $N(0,1)$ dată de relația:

$$\Phi\left(\frac{\mu}{\sigma}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{\mu}{\sigma}} \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt \quad (5.33)$$

Masa purtătoare de analit (Y) incorporată în masa X are distribuție uniformă în intervalul $[y_0 - a; y_0 + a]$, respectiv:

$$f_Y(y) = \begin{cases} \frac{1}{2a}, & y \in [y_0 - a; y_0 + a] \\ 0, & y \notin [y_0 - a; y_0 + a] \end{cases} \quad (5.34)$$

în care y_0 este masa medie a substanței purtătoare de analit incorporată în eșantionul de masa X iar $\sigma_Y = a/\sqrt{3}$ este abaterea standard a valorilor lui Y.

În urma efectuării calculelor, descrise în teză în detaliu, rezulta distribuția $f_R(r)$:

$$f_R(r) = \sqrt{2\pi}\sigma\mu * \left[\Phi\left(\frac{\mu}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{2y_0}{r} - \frac{\mu}{\sigma}\right) \right] + \sigma^2 \left[\exp\left(-\frac{\mu^2}{2\sigma^2}\right) - \exp\left(-\frac{\left(\frac{2y_0}{r} - \frac{\mu}{\sigma}\right)^2}{2}\right) \right] \quad (5.39)$$

Concluzii. Expresia lui $f_R(r)$ nu are o formă analitică accesibilă ceea ce face ca exploatarea acesteia să se poată face numai pe baza calculului numeric.

Varianța lui R, $V(r) = r^2 - \mu_R^2$, a fost estimată prin calcul numeric în Excel pentru fiecare caz în parte. Au fost explorate mai multe scenarii ale eșantionării pentru concentrații $c_E \leq 10\%$. Cazurile în care analitul este prezent în iaz cu valori mari ale concentrațiilor masice i.e. $>10\%$ au fost ignorate pentru că aceste cazuri sunt cunoscute și nu pun probleme la eșantionare. Pentru exemplificarea utilității deosebite a simulării teoretice se va prezenta cazul $c_E=1\%$ în comparație cu cazul $c_E=0,1\%$. Astfel, dacă masa purtătoare de analit are concentrație de 1% și o dispersie spațială de 10% din valoarea lui Y atunci eșantionarea este fezabilă întrucât acuratețea este foarte bună iar abaterea standard relativă este de circa 5% (Tabelul 5.6, în care A-acuratețea, AR-acuratețea relativă (%), SD-abaterea standard, RSD-abaterea standard relativă (%)). În acest caz distribuția lui R este cvasiuniformă dar cu lățime mică (Fig. 5.16).

Tabelul 5.6. Datele de intrare și de ieșire pentru simularea caracteristicilor eșantionării în cazul $\mu_{Lot}=0,01$ (1%)			
Date de intrare		Date de ieșire	
μ_X [g]	100	μ_R	0.01001
σ_X [g]	1	A	0.00001
μ_L	0.01	AR[%]	0.13857
y_0 [g]	1	SD	0.00047
a[g]	0.1	RSD(%)	4.73

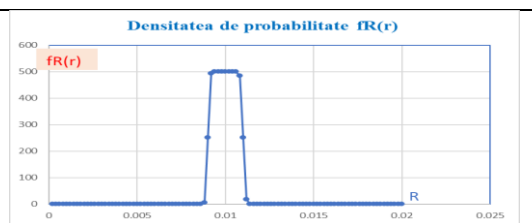


Fig. 5.16. Graficul distribuției $f_R(r)$ pentru datele de intrare din Tabelul 5.6

În cazul conținuturilor de mase purtătoare de analit din haldă este 0,1%, variabilitatea distribuțională a masei purtătoare de analit este 50% din y_0 , performanțele eșantionării scad semnificativ până la pragul în care eșantionarea este compromisă. (Tabelul 5.5, Fig. 5.15)

Tabelul 5.7 Datele de intrare și de ieșire pentru simularea caracteristicilor eșantionării în cazul $\mu_E=0,10$ (10%)			
Date de intrare		Date de ieșire	
μ_X [g]	100	μ_R	0.10006
σ_X [g]	1	A	0.00006
μ_E	0.1	AR[%]	0.05688
y_0 [g]	10	SD	0.02884
a[g]	5	RSD(%)	28.83

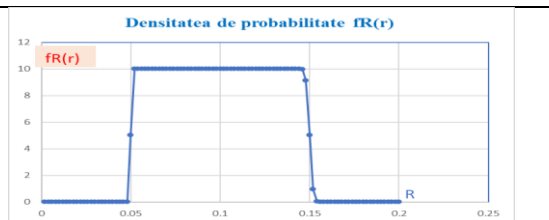


Fig. 5.15. Graficul distribuției $f_R(r)$ pentru datele de intrare din Tabelul 5.7

Cazurile prezentate anterior pun în evidență influența parametrilor primari ai eșantionării (μ_X , σ_X , μ_E , a) asupra performanțelor eșantionării (A, AR, RSD) pentru valori care se întâlnesc

în practica exploatarei minereurilor. S-au luat în calcul mase mari de eșantionare i.e. 1000g și de 100g și s-a pus problema măsurării la aceste nivele a conținuturilor de mase purtătoare de analit. Acest lucru este imposibil de realizat în practica de laborator întrucât echipamentele execută măsurări pe probe care au mase cuprinse în intervalul 0,01—10 g.

Programul de simulare implementat în Excel poate simula cazuri cu concentrații sub 1 ppm dar acestea sunt irelevante pentru exploatarea iazurilor de deșuri extractive ca resurse secundare.

Concluzia principală. Din analiza cazurilor simulate a rezultat că scenariu optim al unei eșantionări reușite este **eșantionare primară cu volume mari**, urmata de formarea unei **probe compozite** care **trebuie omogenizată cât mai bine** prin macinare astfel încât **sub-esantioanele din esantionul compozit să aibe o dispersie a conținutului de substanță purtătoare de analit cât mai mică**. Practic, prin omogenizare **se forțează trecea** de la distribuția uniformă a masei substanței purtătoare de analit în eșantion la o distribuție clusterizată care, în mod natural, se considera că este de tip Gauss-Laplace.

5.1.5 Modelarea eșantionării cu distribuții normale trunchiate ale masei eșantionate și a masei purtătoare de analit încorporate în eșantion

Această modelarea vizează scenariul cel mai probabil al sub-eșantionării când sub-proba a fost măcinată și omogenizată. În acest caz, masa eșantionului se realizează cu o precizie mai bună, σ_X , iar valoarea lui X este centrata pe valoarea sa medie notată în acest caz cu μ_X . În acest scenariu se consideră că masa masa eșantionului, (X) are distribuția:

$$f_X(x) = \begin{cases} C_X * \exp\left(-\frac{(x-\mu_X)^2}{2\sigma_X^2}\right), & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (5.40)$$

în care C_X este constanta de normare

Masa analitului încorporat în eșantion va fi o variabilă distribuită normal, notată cu Y , și se admite că are o valoare medie μ_Y , respectiv densitatea distribuției de probabilitate are expresia:

$$f_Y(x) = \begin{cases} C_Y * \exp\left(-\frac{(y-\mu_Y)^2}{2\sigma_Y^2}\right), & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (5.43)$$

în care C_Y este constanta de normare

În teza se arată în mod detaliat deducerea expresiei matematice a distribuției densității de probabilitate a lui R , respectiv:

$$f_R(r) = \frac{1}{2\pi\sigma_X\sigma_Y\Phi\left(\frac{\mu_X}{\sigma_X}\right)\Phi\left(\frac{\mu_Y}{\sigma_Y}\right)} \exp\left(-\frac{(r\mu_X-\mu_Y)^2}{2(r^2\sigma_X^2+\sigma_Y^2)}\right) * \left[\sqrt{2\pi} \cdot gh \cdot \Phi\left(\frac{g}{h}\right) + h^2 \exp\left(-\frac{g^2}{2h^2}\right)\right] \quad (5.48)$$

în care:
$$g = g(r) = \frac{r\mu_Y\sigma_X^2 + \mu_X\sigma_Y^2}{r^2\sigma_X^2 + \sigma_Y^2} \quad (5.49)$$

$$h = h(r) = \frac{\sigma_X\sigma_Y}{\sqrt{r^2\sigma_X^2 + \sigma_Y^2}} \quad (5.50)$$

în care toate notațiile utilizate au semnificațiile specificate anterior în acest rezumat.

Se observa că densitatea de probabilitate a masei purtătoare de analit din eșantion are o expresie matematică complicată care nu are o formă analitică. Totuși, $f_R(r)$ încorporează exponențiala **specifică distribuției normale** $N^*(\mu_Y/\mu_X, \sigma(r))$ care arată că R se realizează cu probabilitate marită în jurul valorii μ_Y/μ_X , respectiv R are o tendință de clusterizare în jurul valorii reale. Pe de altă parte $f_R(r)$ are o abatere standard care variază în funcție de r , ceea ce arată că $f_R(r)$ nu este o distribuție normală adevărată, **ci o distribuție cvasinormală**. Expresia lui $f_R(r)$ permite simularea distribuțiilor densității de probabilitate ale lui R pentru toate scenariile care pot fi întâlnite în practică și, pe baza acelei distribuții, se poate calcula incertitudinea standard $\sigma(r)$ aferentă $c_E = \mu_Y/\mu_X$. Pentru exemplificare este prezentată problema eșantionării a 1g de deșeu pentru o analiză elementală XRFS sau XRD. Figura 5.22 arată că densitățile de probabilitate ale lui R pentru incrementele cu mase mici devin largi și atestă faptul

ca valori ale lui R departate de media lotului au probabilitati mari de aparitie. (In inset sunt prezentate valorile marimilor de intrare $\mu_X, \mu_Y, \sigma_X, \sigma_Y$ si valorile de iesire R_{mediu} , acuratete relativa, RSD si conditia de normare CdNorm)

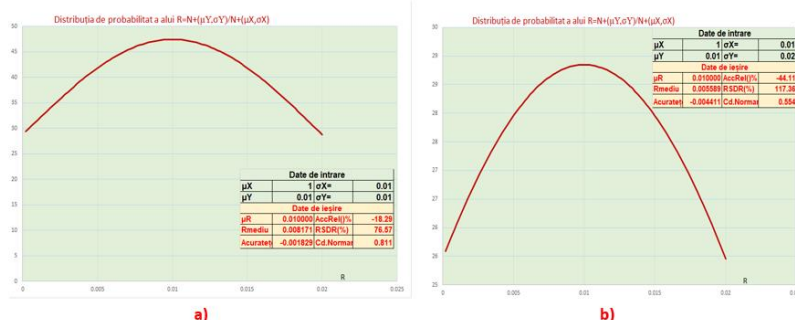


Fig. 5.22. Graficele $f_R(r)$ și date specifice pentru cazurile: a) $\mu_X = 1g$ cu $a=0,01 g$; b) $\mu_X = 1g$ cu $a=0,02 g$

Un specialist în reciclarea deșeurilor extractive metalurgice trebuie sa țină cont ca pentru evaluare conținutului de analit din iaz pe baza analizei instrumentale a deșeurilor pulverulente trebuie considerata incertitudinea totala u_T asociata probelor măsurate i.e. incertitudinea de eșantionare u_E și incertitudinea de măsurare u_M respectiv:

$$u_T = \sqrt{u_E^2 + u_A^2} \quad (5.51)$$

Astfel chiar daca laboratorul poate asigura o incertitudine $u_A=1\%$, desi de multe ori $u_A \geq 5\%$, **sub-eșantionarea probelor pentru analize** genereaza o incertitudine de peste 50% daca nu se iau masuri speciale.

Concluzii.

Modelarea si simularea unor cazuri de interes pentru eșantionarea incrementală arată cum depind acuratetea și precizia concentrației de analit țintă c_E de caracteristicile eșantionării i.e. masa eșantionului primar, precizia de realizare a masei eșantionului, masa de analit incorporata în eșantion (Y) și precizia acesteia (σ_Y), ceea ce nu se poate obține decat prin cercetare teoretică așa cum s-a arata în teza.

Expresiile densității de probabilitate ale variabilei $R=Y/X$ au fost deduse integral in teza si reprezintă contribuții originale valoroase intrucât au devenit instrumente de lucru pentru evaluarea comportării eșantionării diversilor analiți de interes in functie de concentratia acestora in depozitul țintă, concentrație care poate fi evaluata preliminar prin măsurari pe eșantioane sau prin măsurari in situ, cum e cazul masurarilor hXRFs.

Incertitudinea asociată c_E este datorata aproape integral eșantionării și sub-eșantionării pentru concentrații ale analitului țintă din deșeu mai mici de 1% massic. Practic, în astfel de cazuri incertitudinea analitică poate fi neglijată.

5.2. Metoda eșantionării echilibrate dublu-replicate pentru estimarea valorilor măsuranzilor aferenți depozitelor de deșuri extractive metalurgice

Modelul matematic al Eșantionării Echilibrate Dublu Replicate, EEDR, (Fig. 5.25) este publicat de Eurachem în 2019, "Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches", care este versiunea documentului cu același titlu din 2007[125, 127].

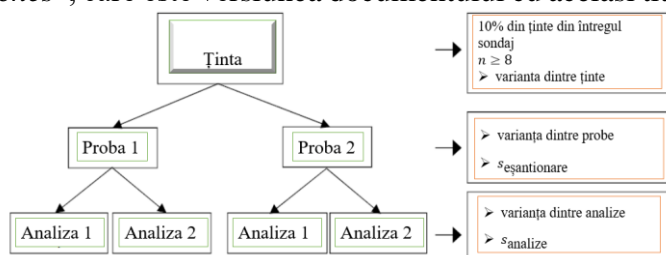


Fig. 5.25. Reprezentarea schematică a eșantionării echilibrate dublu-replicată [125]

Metoda EEDR publicată în [125] este incompletă întrucât nu ia în calcul incertitudinea asociată variabilității măsurandului la nivel de depozit de deșeu (halda, iaz).

Tabelul 5.14 Algoritm revizuit pentru estimarea incertitudinii de eșantionare EEDR

Sub-probe	Rezultate măsurări				Medii pe sub-probe		Abateri analitice la nivel	Medii la nivel de	Dispersii sub-probe $4 * D_{i1(x)}^2$	Dispersii probe $4 * (\bar{X}_i - \bar{X})^2$
	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	S1	S2				
Probe	x_{i11}	x_{i12}	x_{i21}	x_{i22}	\bar{x}_{i1}	\bar{x}_{i2}	subprobe	probe	$(\bar{x}_i - \bar{x}_{i1})^2$ $= (\bar{x}_i - \bar{x}_{i2})^2$	
1	402	325	361	351	363.5	356	3014.5	359.75	56.25	566.44
2	382	319	349	362	350.5	355.5	2069	353	25	106.09
3	332	291	397	348	311.5	372.5	2041	342	3721	136.89
4	280	278	358	321	279	339.5	686.5	309.25	3660.25	5959.84
5	370	409	378	460	389.5	419	4122.5	404.25	870.25	12723.84
6	344	318	381	392	331	386.5	398.5	358.75	3080.25	475.24
7	297	333	341	315	315	328	986	321.5	169	2777.29
8	336	320	292	306	328	299	226	313.5	841	4719.69
9	372	353	332	337	362.5	334.5	193	348.5	784	1.69
10	407	361	322	382	384	352	2858	368	1024	1624.09
$X_{mediu} =$	347.85						16595		14231	29091.1
Anazia i.e. incertitudinea analitică standard										
SSE	16595		20		Vanalysis=SSE-analysis/ dfanalysis				829.75	
$df_{analysis}=i*j*k$	20		SDa=		28.8		RDS(%)	Sda*100/		8.28
Sub-eșantionarea										
SSTsp=	14231		$V_{sp}=(SSTsp/ df_{sampling} - SS_{analysis}/df_{analysis})/n$						296.675	
$df_{sp}=i*j-i$	10		SDsp=		17.22		RSD(%)	SDsp*100/		4.95
Eșantionarea										
SSTp=	29091.1		$V_p=(SSTp/ df_p - nV_{sp} - v_a)/nb$						904.6	
$df_{sp}=i-1$	9		SDp=		30.08		RSD(%)	SDsp*100/		8.65
Incetitudinea compusa relativa										
$u_{CR}=\sqrt{RSD_a^2+RSD_{sp}^2+RSD_p^2}$					12.96		%			
Incetitudinea extinsa relativa (95%)										
UR(95%)=2*u					25.91		%			

Din acest motiv, pentru estimarea corectă a incertitudinii asociate măsurandului se impune luarea în calcul a variabilității la nivel de depozit și modificarea algoritmului de calcul dat în [125]. Astfel, abordarea corectă a calculării incertitudinii compuse a măsurandului, notată u_c , a necesitat dezvoltarea modelului, așa cum este prezentat în Tabelul 5.14 și luarea în considerare a rel.(5.85). Pentru a avea un control al exactității calculului s-au folosit datele publicate și rezultatele obținute cu modelul dezvoltat și s-au comparat, parțial, cu datele din publicațiile [125,127,142].

Valorile incertitudinilor atribuite analizei și sub-eșantionării raportate în [125,127,142] coincid cu valorile recalulate în cadrul algoritmului extins. Algoritm extins furnizează o incertitudine standard relativă de eșantionare la nivel de lot care are o valoare semnificativă, de regulă mai mare decât incertitudinea analitică. Documentele [125,127,142] omit luarea în calcul a componentei atribuite lotului din rațiuni nespecificate.

Concluzii: Teza prezintă versiunea corectă a metodei EEDR. Această versiune este susținută, în teză, de dovezi statistice explicite care să ofere cititorului toate dovezile pentru o aplicare corectă a acestei valoroase metode de estimare a incertitudinii de eșantionare a iazurilor extractive (tailings).

In teza este prezentată explicit analiza rezultatelor EEDR care utilizează metoda ANOVA în două trepte cu modelul statistic extins:

$$x = \mu + \varepsilon_s + \varepsilon_a + \varepsilon_t \quad (5.77.)$$

în care μ este valoarea adevărată a măsurandului, ε_s ($\varepsilon_{\text{sampling}}$) este "eroarea" datorată eșantionării, ε_a ($\varepsilon_{\text{analyses}}$) este "eroarea" datorată analizei, ε_t eroarea datorată țintei (haldei).

5.3. Dezvoltarea și implementarea metodei LOI (Loss-On-Ignition) pentru caracterizarea deșeurilor pulverulente

Metoda LOI se bazează pe încălzirea secvențială a probelor la 105 °C, timp de 6 ore, la 550 °C timp de 4 ore, la 950 °C timp de 3 ore [104, 141]. Înainte și după fiecare etapa creuzetele se cântăresc cu balanțe analitice și se estimează următorii măsuranzi:

Umiditatea (H), care se calculează cu relația:

$$H = \frac{m_{fC} - m_{105}}{m_s} * 100 \quad (\% \text{ wt}) \quad (5.86)$$

în care m_{fC} este masa creuzetului umplut cu substanța primară; m_{105} este masa substanței și a creuzetului după uscarea la 105 °C; m_s este masa substanței inițiale (deșuri, surogat) introdusă în creuzet (g).

Conținutul de masă organică (OM-Organic Mass) al eșantionului:

$$OM = \frac{m_{105} - m_{550}}{m_s} * 100 \quad (\% \text{ wt}) \quad (5.88)$$

în care m_{550} este masa creuzetului umplut cu deșuri după încălzire la 550 °C, (g)

Conținutul de CO₂, notat CCO₂:

$$CCO_2 = \frac{m_{550} - m_{950}}{m_s} * 100 \quad (\% \text{ wt}) \quad (5.90)$$

în care m_{950} este masa creuzetului care conține deșuri calcinate la 950 °C.

Pentru o masă molară de 44 g/mol pentru dioxidul de carbon și o masă molară de 100 g/mol pentru carbonatul de Ca (CaCO₃), pierderea în greutate prin descompunere termică la 950 °C înmulțită cu 2,27 este concentrația carbonatului de calciu (CCC) în proba originală:

$$CCC = 2.27 * CCO_2 \quad (5.91)$$

Studiul literaturii a arătat că în timpul încălzirii, nu numai materia organică și carbonații contribuie la pierderea în greutate/masă dar și evaporarea grupărilor OH din cristalele din particulele minerale și din descompunerea carbonatelor generează pierderi în greutate [104, 114]. Oxidarea anumitor minerale poate provoca un fenomen advers, adică creșterea în greutate. Din acest motiv încercarea LOI trebuie calibrată intern pentru fiecare matrice încercată. În acest scop, trebuie utilizate materiale de referință certificate. Pentru deșeurile abordate nu există materiale de referință certificate. Pentru a depăși acest impediment s-a dezvoltat o alternativă eficientă de calibrare i.e. o variantă a **metodei de recuperare marginală** utilizată în chimia analitică [154]. **Metoda de recuperare marginală** (MRM), (denumită și metoda de recuperare surogat-*surrogate recovery method*), a fost adoptată pentru a evalua acuratețea metodei LOI [154]. Ghidul EURACHEM [154] definește surogatul „*compusul pur sau elementul adăugat materialului de testat, al cărui comportament chimic și fizic este considerat reprezentativ pentru analitul nativ*”, în timp ce recuperarea surogatului constă în „*recuperarea unui compus pur sau element adăugat în mod specific în materialul de testare/analizat ca "spike". (numit și „recuperare marginală”)*”.

Bazele teoretice ale MRM aplicate în încercarea LOI au fost dezvoltate în concepție proprie. Astfel, randamentul de recuperare marginală a fost calculat presupunând că valorile

CCC în eșantion și în surogat sunt medii obținute prin metoda LOI. Masa teoretică (g) într-un probă aditivată cu surogat, notat m_{TC} , se calculează cu relația:

$$m_{TC} = m_W * c_W + m_S * c_S \quad (5.92)$$

în care m_W este masa deșeurilor, c_W este CCC în deșuri (% în greutate), m_S este masa surogat (g), c_S este concentrația de carbonat în proba surogat (% în greutate).

Concentrația teoretică a carbonatului într-o probă aditivată cu surogat se calculează cu relația:

$$C_{TC} = \frac{m_{TC}}{(m_W + m_S)} \quad (5.93)$$

Randamentul de recuperare R este definit de relația [155]:

$$R = \frac{c_{obs}}{c_{ref}} \quad (5.94)$$

în care c_{obs} este concentrația (sau cantitatea) observată obținută prin aplicarea unei proceduri analitice la un material care conține analit la un nivel de referință c_{ref} .

Pentru a evalua exactitatea măsurărilor MRM-LOI s-au utilizat metode și tehnici alternative XRFS și XRD. Rezultatele obținute prin MRM-LOI, XRD și XRFS sunt prezentate în detaliu în teza cât și într-un articol aflat în curs de publicare la Scientific Bulletin series B. Noutățile adresate în acest articol constau în:

- a) demonstrarea ca metoda MRM este eficientă pentru asigurarea validității rezultatelor;
- b) asocierea LOI, MRM și XRFS pentru validarea preciziei LOI pentru măsurarea CCC;
- c) inferența statistică aplicată pentru inter-compararea rezultatelor LOI și XRFS i.e test Student (t) bilateral cu semnificație 0,05;
- d) *utilizarea unui surogat ieftin ca material de referință pentru depășirea lipsei MRC-urilor ceea ce este cea mai marcantă realizare deoarece **inlătură o dificultate majoră, lipsa de MRC, și evită o cheltuială semnificativă legată de consumul de MRC.***

5.4. Studiu de caz. Investigarea resurselor secundare ale unui depozit de deșuri de la flotația minereului de fier

5.4.1. Semnificația și contextul activității

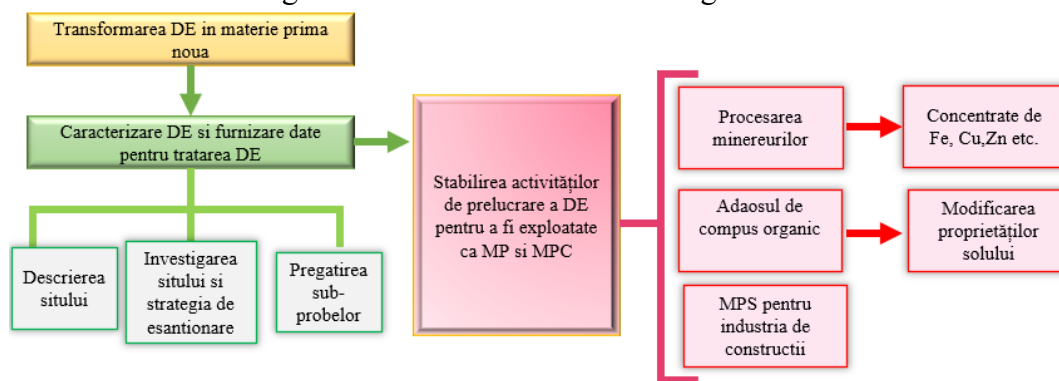
În România, deșeurile miniere și metalurgice constituie una dintre cele mai mari provocări pentru mediu. Conform “*Raportului privind concluziile rezultate în urma inspecțiilor tehnice și controlului la iazurile de decantare din industria minieră, efectuat în perioada 19 februarie – 8 iunie 2007*” (Raport M.M.D.D. nr. 111509/22.06.2007), din totalul de 93 iazuri de steril mineral existente în România, un număr de 75 iazuri sunt în patrimoniul statului iar 18 iazuri sunt în patrimoniul diferitor societăți. Dintre cele 75 iazuri aparținând statului, 14 iazuri au sistat depozitarea la 31.12.2006, corespunzător Listei complete din anexa la HG nr. 349/2005 iar celelalte sunt iazuri la care s-a sistat depunerea în anii anteriori. În ciuda eforturilor de reducere a cantității de deșuri produse de industria minieră și metalurgică, aceste tipuri de deșuri constituie una dintre cele mai mari surse de deșuri din lume [75, 164].

Amploarea ca volum, arie ocupată, poluare generate de acestea dar și potențialul latent al deșeurilor din România a fost argumentul care a determinat alegerea ca obiect de studiu un iaz rezultat de la prelucrarea prin flotație a minereurilor de Fe, intrucat clasificarea iazurilor ca resursa secundară semnificativa de materii prime, în contextul dezvoltării preconizate a României, ar aduce beneficii economice și de mediu deosebit de mari.

5.4.2. Algoritmul ELFM de calificare a unui depozit de deșuri extractive metalurgice ca resursa secundară de materii prime

Managementul ELFM are ca obiectiv principal eradicarea depozitului și refacerea/reabilitarea sitului. În acest sens, se impune o investigație holistică a sitului pentru a achiziționa informațiile și datele care să permită decizii tehnice și economice cu risc redus de eșec. Astfel, pentru minimizarea riscului decizional ELFM recomandă un algoritm care să

permița investigarea sistematică a sitului și să se obțină informațiile și datele necesare într-o manieră eficientă. Acest algoritm este redat schematic în Fig. 5.34.



Legenda: DE-deșuri extractive; MP- materii prime; MPC-materii prime critice; MPS-materii prime secundare

Fig. 5. 34 Reprezentarea schematică a metodologiei ELFMM de investigare a unui sit [166]

5.4.2.2. Algoritmul ELFM de investigare a unui depozit de deșuri

Conform practicii de investigare ELFM [166] **prima etapă** constă în localizarea sitului și a amplorii acestuia atât ca extindere pe orizontală cât și pe verticală. **A doua etapă** constă în achiziția unei cantități cât mai mari de informații disponibile pentru a evita un consum de resurse pentru achiziția de informații deja disponibile. **A treia etapă** constă din investigarea sitului la fața locului și compararea datelor disponibile cu starea de fapt constată la data inspecției și din interviuri cu persoane care dețin date și informații importante despre site. **A patra etapă** constă în proiectarea unui plan de investigare geofizică pentru obținerea unui **"model conceptual"** al sitului cât mai veridic și pentru proiectarea eșantionării sistematice "țintite" (targeted sampling) [75, 163-165]. **A cincea etapă** constă în investigarea geofizică a sitului în vederea construirii modelului conceptual al sitului [167, 168]. **A șasea etapă** constă în proiectarea și implementarea eșantionării, respectiv recoltării de probe pentru stabilirea conținuturilor mineralogice și elementale ale sitului. **A șaptea etapă** constă în analiza probelor în laborator și furnizarea rezultatelor analitice. **A opta etapă** constă în analiza datelor în vederea elaborării **"modelului distribuției resurselor din depozit"** ceea ce înseamnă localizarea lor, estimarea volumelor sau maselor mineralelor sau elementelor valorificabile cât și a incertitudinilor aferente cantităților de minerale estimate. **A noua etapă** constă în elaborarea studiului de fezabilitate integrat care trebuie să conțină: 1) stabilirea modalităților de valorificare a resursei secundare investigate, a costurilor aferente și a impactului de mediu datorat prelucrării deșeurilor și 2) stabilirea modalității de reabilitare a terenului/sitului, a costurilor aferente și a provenienței resurselor financiare și materiale pentru această acțiune.

5.4.3. Aplicarea algoritmului ELFM la situl Teliuc 2

Etapă 1 și 2 ale ELFM au fost realizate prin documentare. Conform sursei [159] deșeurile din iazul de decantare Teliuc 2 sunt valorificabile ca resurse de: minerale silicioase, fier (sub formă de oxizi sau carbonați), metale prețioase (aur 1,13 g/t, argint 0,4 g/t), adaosuri la materiale de construcție. Iazul Teliuc 2 este considerat ca resursă secundară cu conținut ridicat de fier și este comparat cu iazul Lunca Muresului, Deva. Datele din literatura de specialitate și din alte surse arată că demersul tezei de calificarea a iazului Teliuc 2 este oportun și de importanță economică și ecologică majoră.

Etapă 3-a a constat în vizita la fața locului și constatarea amplorii resursei ca extindere și ca volum exploatabil dar mai ales impactul negativ asupra mediului prin faptul că **nu sunt luate măsuri de ecologizare** și ca o bună parte din depozit nu permite înierbarea ceea ce ar limita poluarea cu "praf zburător". Imaginile din Fig. 5.36, releva amploarea fizică a sitului cât și amploarea potențialului de poluare cu "prafuri zburătoare". Se observă că nu sunt întreprinse măsuri de ecologizare a zonei, respectiv iazul este abandonat fără măsuri de conservare.

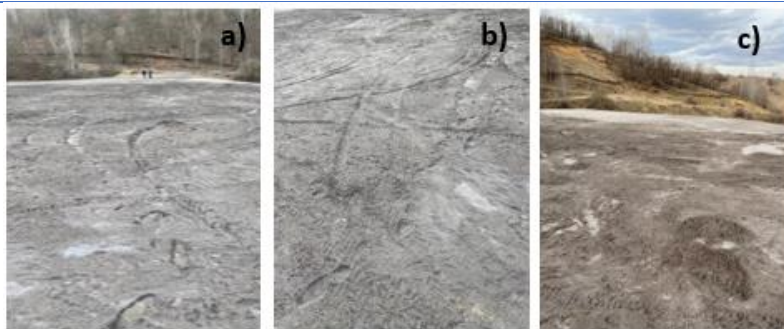


Fig. 5.36. Imagini colectate de la fața locului 24.04.2020; a) imaginea accesului la iaz și aspect selenar; b) aspect selenar detaliat; c) înierbare marginală și lipsa de vegetație pe iaz.

În **etapa a 3-a** s-a executat și o prelevare preliminară de probe pentru a fi analizate în vederea stabilirii conținuturilor mineralogice și elementare din zonele vizitate.

Etapele 4-5 nu fac obiectul tezei din punct de vedere științific, însă în vederea promovării unui proiect de cercetare științifică s-a contactat SC Brantax SRL, Romania) [170] și s-a proiectat o investigație geofizică ERT care să inițieze și să permită dezvoltarea expertizei firmei privind metodele și tehnicile de caracterizare a haldelor/iazurilor de deșuri extractive istorice în vederea valorificării acestora, respectiv de creștere a capacității României de a se alinia noii politici de Economie Circulară. Investigația preliminară efectuată de Brantax este redată în imaginile din Fig. 5.40. **Etapa a 6-a prevede** proiectarea și implementarea eșantionării, respectiv recoltării de probe pentru stabilirea conținuturilor mineralogice și elementare ale sitului. Din păcate nu s-a dispus de o explorare geofizică ERT și/sau GPR care să permită proiectarea eșantionării țintite. De aceea s-a procedat la o eșantionare convențională i.e. ”în orb”. S-a adoptat o eșantionare sistematic-aleatoare cu prelevarea unui număr de 10 incremente, fiecare increment având o masă de circa 5 kg. Motivația constă în caracterul exploratoriu preliminar al iazului Teliuc 2, dar mai ales în numărul mare de investigații/încercări/măsurări (MO, SEM-EDS, XRF, XRD, LOI) care se aplică fiecărui increment ceea ce incumbă un volum mare de muncă și implică costuri pe măsură. Totodată, numărul de 10 eșantioane este susținut de literatura de specialitate atunci când pentru estimarea incertitudinii de eșantionare se aplică metoda EEDR,

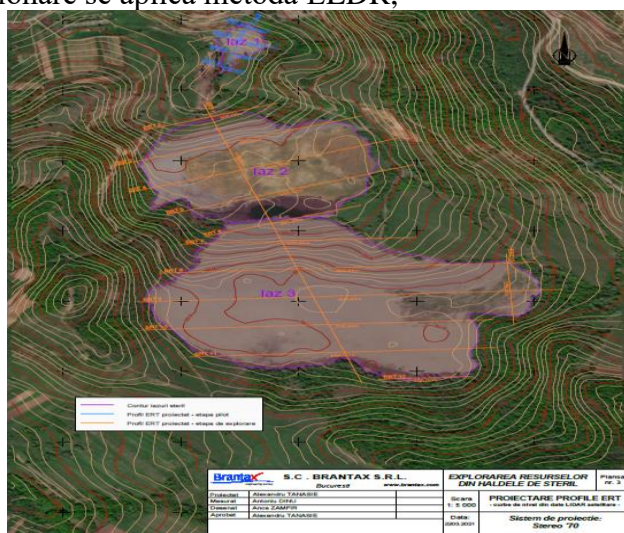


Fig. 5.40. Imagine privind planificarea investigației ERT a iazului TELIUC 2.

În problema eșantionării **EEDR reprezintă cel mai bun compromis între informația furnizată și costuri**. Din perspectivă inginerescă s-a considerat ca EEDR este cea mai bună abordare pentru estimarea incertitudinii de eșantionare. Pe cale de consecință, din iazul Teliuc 2 au fost colectate 10 probe (Fig. 5.43).



Fig. 5.43. a) Planul de eșantionare ; b) mod de eșantionare; c) eșantioanele prelevate.

În cadrul **etapei a șaptea** s-au efectuat analizele/incercările MO, SEM-EDS, XRD, XRFS și LOI ale probelor prelevate așa cum se va arata în cele ce urmează.

Etapele 8 și 9 nu sunt abordabile întrucât nu se dispune de expertiza și infrastructura în România pentru aceste foarte importante etape. S-au făcut demersuri în acest sens la institutele de cercetare INCDMRR București, INCDPM-București și IGR București pentru demararea investigațiilor geofizice ERT și GPR dar s-a constatat reticența acestora, datorată, probabil, atât lipsei echipamentelor adecvate cât și a lipsei personalului calificat în privința temei abordate.

În cele ce urmează vor fi prezentate cele mai reprezentative rezultatele obținute pentru o probă pentru a exemplifica modul de încercare a probelor și de analiza a rezultatelor obținute pentru fiecare dintre cele 10 eșantioane analizate. Rezultatele obținute prin măsurarea tuturor sub-probelor (20) sunt analizate prin metoda EEDR pentru a formula concluzii cu privire la conținuturile de interes asociate întregului iaz și a incertitudinilor asociate acestora.

5.4.4. Rezultatele încercărilor efectuate pe probele prelevate P1...P10

5.4.4.1. Rezultatele încercărilor efectuate pe proba P1

a. Încercarea MO

Incrementul extras din zona 1 (Fig. 5.45) are un aspect granular complex format din particule cu morfologii și colorații diferite care sugerează prezența majoritară a silicei-particulele translucide, prezența oxidului fierului-particule roșietice și negre- cât și particule fine care au natura mineralogică neidentificabilă din analiza imaginilor MO din Fig. 5. 45. Din punct de vedere al teoriei TOS, deșeurile P1 prezintă o eterogenitate constituțională mare întrucât conține cel puțin 3 tipuri de particule cu morfologii și granulații diferite atât în interiorul populațiilor de aceeași natură cât și eterogenități inter-populații.

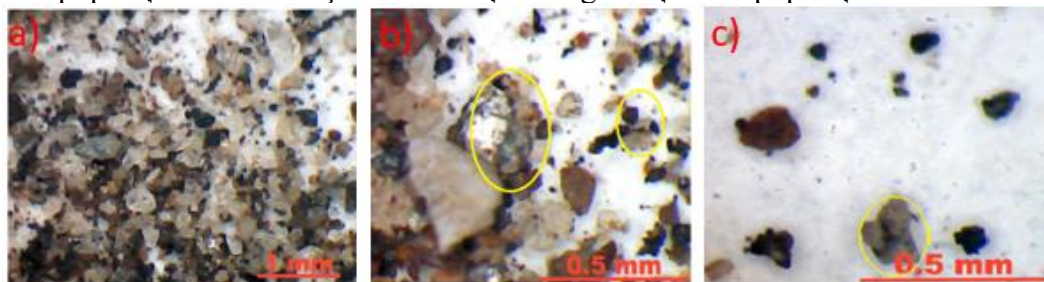


Fig. 5.45. Imagini MO ale materialului granulat prelevat din zona 1, proba P1: a) imagine de ansamblu; b) imagine la marire intermediară; c) imagine de detaliu.

b. Încercarea SEM-EDS

Încercarea SEM-EDS s-a efectuat cu microscopul electronic de baleiaj Zeiss Gemini 500 care realizează mărituri de 20 – 1.000.000 x și rezoluții <0,6 nm la 15 kV. Microscopul permite ca probele investigate să aibă masa de ordinul a 0,1g de aceea proba primară livrată laboratorului cu masa de circa 40 g trebuie sub-eșantionată. Imaginile SEM (Fig. 5.46, a, b) pun în evidență atât morfologia particulelor cât și dimensiunile acestora.

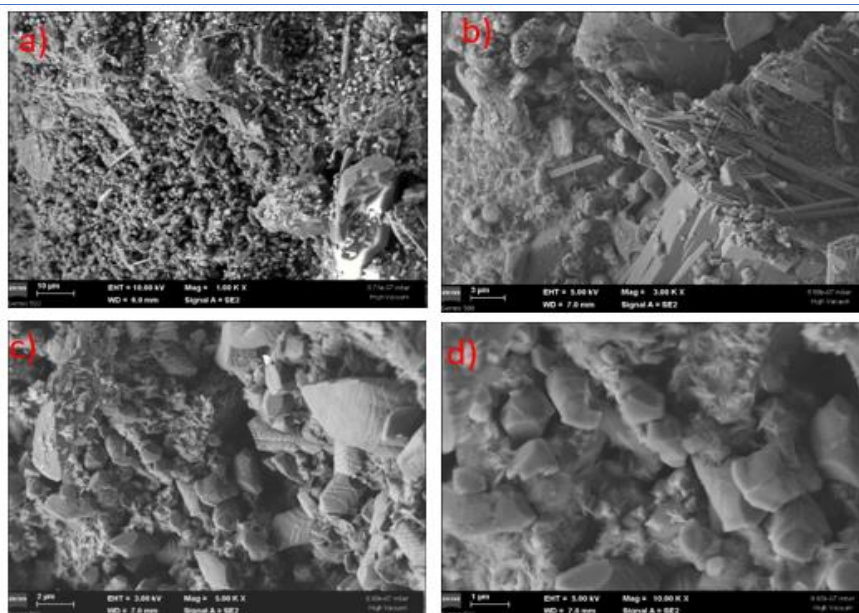


Fig. 5.46. Imagini SEM-EDS aferente probei P1: a) imagine a fracției micronice; b) detaliu asociat imaginii a); c) detaliu asociat imaginii b); d) detaliu asociat imaginii c).

Investigațiile SEM pun în evidență, în special, fracția fină/micronică din probă (Fig. 5.46, a, b) și releva în special morfologia dar mai ales distribuția dimensională a deșului care are implicații în privința stabilirii tehnologiei de valorificare a deșului respectiv. În cazul în care se adoptă tehnologii hidrometalurgice, atunci mărimea particulelor joacă un rol esențial atât în procesele de flotație cât și în cele de dizolvare. Fracția fină determină eficiența proceselor de flotație, dar mai ales a acelor care implica dizolvări etc.

Analizele EDS s-au efectuat pe particule cu diametre aparente de circa 10-15 μm întrucât în cazul analizelor EDS pe particulele cu dimensiuni mai mici s-a constatat că spectrele sunt afectate de radiația de fond provenită de la suportul probelor care afectează în mod incontrollabil exactitatea analizelor. Au fost efectuate 5-7 analize EDS pe fiecare probă eșantionată. În teză sunt prezentate 4 analize EDS pentru fiecare probă. În acest rezumat sunt prezentate 2 analize EDS reprezentative pe proba P1 (Fig. 5.47 și Fig. 5.48).

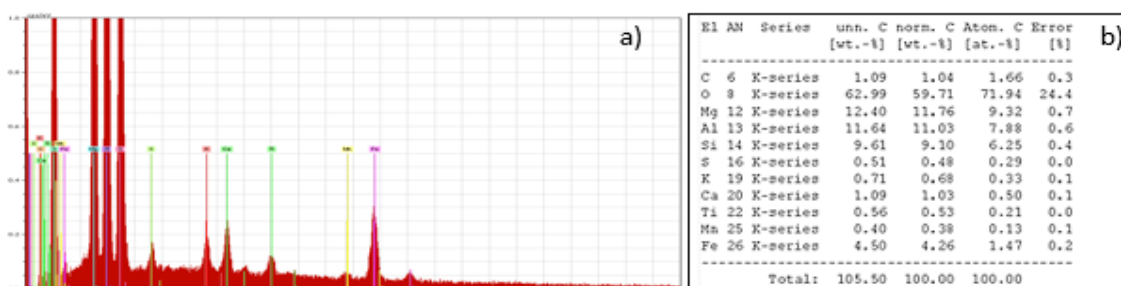


Fig. 5.47. a) Spectru EDS realizat pe o particulă din proba P1; b) analiza elementală asociată.

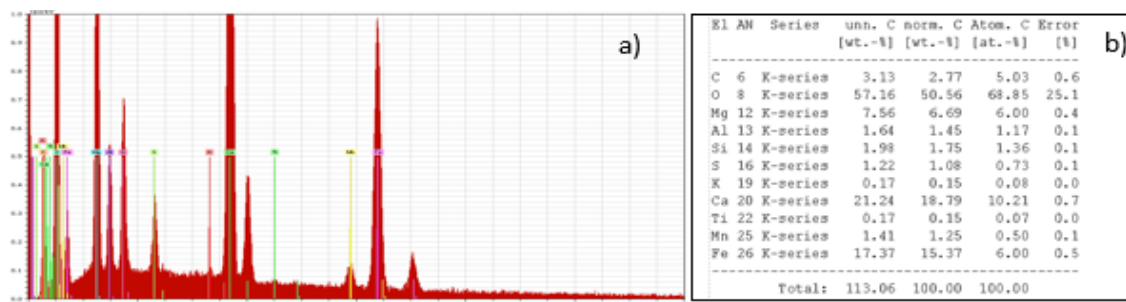


Fig. 5.48. a) Spectru EDS realizat pe o particulă din proba P1; b) analiza elementală asociată.

Analizele EDS pun în evidență atât elementele majoritare precum O, C, Al, K, S, Mg, Si, Ca, Fe cât și elementele minoritare precum Mn, Ti, Zn, Ba, etc. (Fig. 5.47-5.48). Marele avantaj al analizei EDS este măsurarea conținuturilor de C și O care nu pot fi măsurate prin spectrometrie ED-XRFS care are domeniul analitic Na-U. Distribuția Fe în fracția micronică a P1 arată variații mari de concentrații (4..17%), ibid Al (2..12%), Ca (1-21%) ș.a.m.d. Se constată o eterogenitate distribuțională mare a elementelor Si, Fe, Al, Ca, Mg și mai redusa pentru elementele K, S, Ti, Mn. Toate imaginile și rezultatele investigațiilor SEM-EDS sunt analizate în vederea surprinderii detaliilor comune dar și a diferențelor care se manifestă, pentru a se realiza o imagine a eterogenității constituționale și distribuționale ale analitilor din iaz.

c) Încercarea XRFS

Pentru analiza XRFS se aplică o primă sub-esantionare conform [125,142] care constă în divizarea (split-area) probei primare de circa 5 kg în 2 sub-probe de circa 2,5 kg respectiv SPi1 și SPi2, în care i desemnează numărul probei. Procedura de pregătire a probei de analizat se aplică integral pentru fiecare probă în parte. Fiecare sub-probă a fost preparată prin sitare cu mesh 10 pentru eliminarea fracției mari care are proveniența subsecvența procesului de flotație. După aplicarea de 4 ore a procedurii de "sfertuire" s-a reținut o sub-probă de 200 g care a fost procesată pentru a se realiza proba analitică. Astfel, sub-probă de 200 g a fost uscată la 110 °C timp de 6 ore într-un cuptor de tip Caloris în atmosfera normală. După uscare deseul a fost omogenizat și sfertuit și s-a extras un sfert de ~ 50 g conform recomandării EPA-USA [117]. Probele pentru analiza XRFS s-au pregătit sub forma de pelete presate cu dispozitivul Retsch care este anexă a spectrometrului XEPOS din dotarea Departamentului SMMMFM al SIM-UPB. Reteta de pregătire a probelor constă în 6,25 g de deseul amestecat cu 1,4 g de liant de tip LiB₄O₇ Cereox, recomandat de furnizorul spectrometrului XEPOS. Au fost realizate câte 2 pelete din fiecare tip de deseul pentru a se executa cele 2 măsurări prevăzute de procedura EEDR. Pentru analiza XRFS s-a utilizat programul analitic Turboquant-Pelette și radiația Rh (HV= 49 kV, I=1 mA).

Rezultatele obținute pe Proba P1, subprobele cod SP1_1_A1 și SP1_2 analizele SP1_1_A1, SP1_1_A2, SP1_2_A1 și SP1_2_A2 sunt prezentate în Tabelului 5.24. Conform Tabelului 5.23 deseul conține în principal silice (cuarț) (~53% masic) așa cum reiese și din investigarea MO (Fig. 5.45). Deoarece toate concentrațiile referite sunt concentrații masice, în cele ce urmează nu se va mai specifica caracterul concentrațiilor specificate în text sau în tabele.

La nivel intermediar proba conține oxizi de fier (~17%), oxid de calciu (~11%) și corindon (~10%). Oxidul de magneziu și tri-oxidul de sulf (SO₃) sunt prezenți în proba la nivel de procente, dar aceste rezultate sunt artefacte întrucât cel mai probabil în proba există sulfati și dolomită care furnizează conținuturile de Mg și S care sunt luate în calcul de către softul echipamentului ca fiind încorporate în oxizii respectivi.

În încercarea repetată pe sub-probă SP1_2 s-au obținut rezultatele analitice similare ceea ce arată o relativă omogenitate a conținuturilor de fază la scara sub-prelevării efectuate în laborator. Pe de altă parte incertitudinea analitică poate fi responsabilă pentru variabilitatea aparentă a rezultatelor analitice obținute pe sub-probele replicate.

Trebuie subliniat că există diferențe între rezultate pentru același compus sau element dar aceste diferențe sunt naturale în sensul că provin din două surse i.e. variabilitatea distribuțională a analiților și factorii de incertitudine ai procesului de măsurare.

Materiale critice precum Mg, Ti, Ni, Ga, Y, Nb sunt prezente în Tabelul 5.24 dar concentrațiile lor sunt la nivel de ppm cu excepția Mn și Ti care se regăsesc la nivel de procente. Fe, identificat prin intermediu Fe₂O₃, Ca, cuantificat prin intermediu CaO, se găsesc în probe, cel mai probabil prezent sub forma de magnetit, respectiv calcit și dolomit. Aceasta problema rămâne de cercetat în viitorul apropiat. În acest sens, există un studiu publicat de colectivul laboratorului LISEOFRX al SMMMFM, SIM-UPB în 2015 [184].

Tabelul 5.24. Raport de analize XRFS pentru proba P1, sub-probele SP1_1 și SP1_2

Metoda TQ Pellet; Data 24-05-2021; Proba SP1_1_A1				Metoda TQ Pellet; Data 24-05-2021; Proba SP1_1_A2				Metoda TQ Pellet; Data 24-05-2021; Proba SP1_2_A1				Metoda TQ Pellet; Data 24-05-2021; Proba SP1_2_A2			
Z	Simbol	c [%]	SD	Z	Simbol	c [%]	SD	Z	Simbol	c [%]	SD	Z	Simbol	c [%]	SD [%]
11	Na ₂	0,648	0,024	11	Na ₂	0,648	0,022	11	Na ₂	0,759	0,022	11	Na ₂	0,623	0,02
12	Mg	10,397	0,009	12	Mg	10,332	0,009	12	Mg	9,352	0,008	12	Mg	9,665	0,00
13	Al ₂	2,883	0,011	13	Al ₂	2,583	0,009	13	Al ₂	2,338	0,011	13	Al ₂	2,416	0,00
14	SiO ₂	48,811	0,031	14	SiO ₂	48,164	0,031	14	SiO ₂	49,682	0,031	14	SiO ₂	50,05	0,03
15	P ₂ O	0,581	0,001	15	P ₂ O	0,684	0,001	15	P ₂ O	0,681	0,001	15	P ₂ O	0,677	0,00
16	SO ₃	2,402	0,000	16	SO ₃	2,326	0,000	16	SO ₃	2,429	0,001	16	SO ₃	2,390	0,00
17	Cl	0,015	0,000	17	Cl	0,015	0,000	17	Cl	0,012	0,000	17	Cl	0,013	0,00
19	K ₂ O	1,983	0,006	19	K ₂ O	1,946	0,005	19	K ₂ O	1,931	0,006	19	K ₂ O	1,799	0,00
20	CaO	11,310	0,009	20	CaO	11,699	0,008	20	CaO	11,383	0,009	20	CaO	10,54	0,00
22	TiO	0,728	0,004	22	TiO	0,818	0,004	22	TiO	0,712	0,004	22	TiO	0,854	0,00
23	V ₂ O	0,015	0,001	23	V ₂ O	0,015	0,001	23	V ₂ O	0,014	0,001	23	V ₂ O	0,014	0,00
24	Cr ₂	0,026	0,000	24	Cr ₂	0,029	0,000	24	Cr ₂	0,027	0,000	24	Cr ₂	0,030	0,00
25	Mn	0,111	0,000	25	Mn	0,138	0,000	25	Mn	0,115	0,000	25	Mn	0,140	0,00
26	Fe ₂	19,605	0,003	26	Fe ₂	19,939	0,004	26	Fe ₂	20,050	0,004	26	Fe ₂	19,35	0,00
27	CoO	0,001	0,000	27	CoO	0,002	0,000	27	CoO	0,002	0,000	27	CoO	0,002	0,00
28	NiO	0,008	0,000	28	NiO	0,008	0,000	28	NiO	0,007	0,000	28	NiO	0,008	0,00
29	CuO	0,027	0,000	29	CuO	0,023	0,000	29	CuO	0,027	0,000	29	CuO	0,026	0,00
30	ZnO	0,124	0,000	30	ZnO	0,126	0,000	30	ZnO	0,128	0,000	30	ZnO	0,106	0,00
31	Ga	0,001	0,000	31	Ga	0,001	0,000	31	Ga	0,001	0,000	31	Ga	0,001	0,00
32	Ge	<	0,000	32	Ge	<	0,000	32	Ge	<	0,000	32	Ge	<	0,00
33	As ₂	0,001	0,000	33	As ₂	0,001	0,000	33	As ₂	0,001	0,000	33	As ₂	0,001	0,00
34	Se	0,000	0,000	34	Se	0,000	0,000	34	Se	0,000	0,000	34	Se	0,000	0,00
35	Br	0,001	0,000	35	Br	0,001	0,000	35	Br	0,001	0,000	35	Br	0,001	0,00
37	Rb ₂	0,008	0,000	37	Rb ₂	0,007	0,000	37	Rb ₂	0,008	0,000	37	Rb ₂	0,009	0,00
38	SrO	0,014	0,000	38	SrO	0,016	0,000	38	SrO	0,016	0,000	38	SrO	0,017	0,00
39	Y	0,002	0,000	39	Y	0,002	0,000	39	Y	0,002	0,000	39	Y	0,002	0,00
40	ZrO	0,028	0,000	40	ZrO	0,032	0,000	40	ZrO	0,026	0,000	40	ZrO	0,027	0,00
41	Nb ₂	0,001	0,000	41	Nb ₂	0,001	0,000	41	Nb ₂	0,001	0,000	41	Nb ₂	0,001	0,00
42	Mo	0,001	0,000	42	Mo	0,001	0,000	42	Mo	0,001	0,000	42	Mo	0,001	0,00
47	Ag	0,000	0,000	47	Ag	0,001	0,000	47	Ag	0,001	0,000	47	Ag	0,001	0,00
48	Cd	0,000	0,000	48	Cd	0,000	0,000	48	Cd	0,000	0,000	48	Cd	0,000	0,00
50	SnO	0,003	0,000	50	SnO	0,003	0,000	50	SnO	0,003	0,000	50	SnO	0,002	0,00
51	Sb ₂	0,001	0,000	51	Sb ₂	0,001	0,000	51	Sb ₂	0,001	0,000	51	Sb ₂	0,001	0,00
52	Te	<	0,000	52	Te	<	0,000	52	Te	<	0,000	52	Te	<	0,00
53	I	<	0,000	53	I	<	0,000	53	I	<	0,000	53	I	<	0,00
55	Cs	0,001	0,000	55	Cs	0,001	0,000	55	Cs	0,001	0,000	55	Cs	0,001	0,00
56	Ba	0,066	0,001	56	Ba	0,075	0,000	56	Ba	0,067	0,001	56	Ba	0,074	0,00
57	La	<	0,000	57	La	<	0,000	57	La	<	0,000	57	La	<	0,00
58	Ce	0,004	0,000	58	Ce	0,004	0,000	58	Ce	0,003	0,000	58	Ce	0,004	0,00
72	Hf	0,000	0,000	72	Hf	0,001	0,000	72	Hf	0,000	0,000	72	Hf	0,001	0,00
73	Ta ₂	<	0,000	73	Ta ₂	<	0,000	73	Ta ₂	<	0,000	73	Ta ₂	<	0,00
74	WO	0,002	0,000	74	WO	0,002	0,000	74	WO	0,002	0,000	74	WO	0,002	0,00
79	Au	0,000	0,000	79	Au	0,000	0,000	79	Au	0,000	0,000	79	Au	0,000	0,00
80	Hg	<	0,000	80	Hg	<	0,000	80	Hg	<	0,000	80	Hg	<	0,00
81	Tl	0,000	0,000	81	Tl	0,000	0,000	81	Tl	0,000	0,000	81	Tl	0,000	0,00
82	PbO	0,023	0,000	82	PbO	0,019	0,000	82	PbO	0,021	0,000	82	PbO	0,021	0,00
83	Bi	<	0,000	83	Bi	<	0,000	83	Bi	<	0,000	83	Bi	<	0,00
90	Th	0,001	0,000	90	Th	0,001	0,000	90	Th	0,001	0,000	90	Th	0,001	0,00
92	U	0,648	0,024	92	U	0,648	0,022	92	U	0,759	0,022	92	U	0,623	0,02
		99,8				99,66				99,80				99,88	

d) Încercarea difracției de radiații X (XRD)

Rezultatele XRFS capata o valoare mult mai mare daca sunt dublate de măsurari XRD care sa puna in evidență compoziția fazică a deșeurii analizat astfel încat să se poata corobora compozitia fazică cu compoziția elementală a probei in vederea decelării mult mai pertinente a compozitiei iazului. Incercarile DRX s-a efectuat pe un sub-eșantion prelevat din proba P1.

Nu s-au efectuat încercări DRX pe cele 4 sub-probe aferente fiecărei probei prelevate din motive de costuri și de lipsa a resursei fizice i.e. acces adecvat la un difractometru. Încercările XRD s-au efectuat cu difractometrul Bruker D8 Advance care este echipat cu tub de radiații X cu anod de cupru, $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5415 \text{ \AA}$, cu focar liniar de $12 \times 0,1 \text{ mm}^2$, detectorul de radiații de tip 1D – LynxEye și goniometru Bragg-Brentano θ - θ . Pentru încercare s-a folosit un holder pentru pulbere care s-a umplut cu substanța prelevată din materialul pregătit pentru încercarea XRF (uscat, omogenizat și mojarat manual) dar fără nicio aditivare.

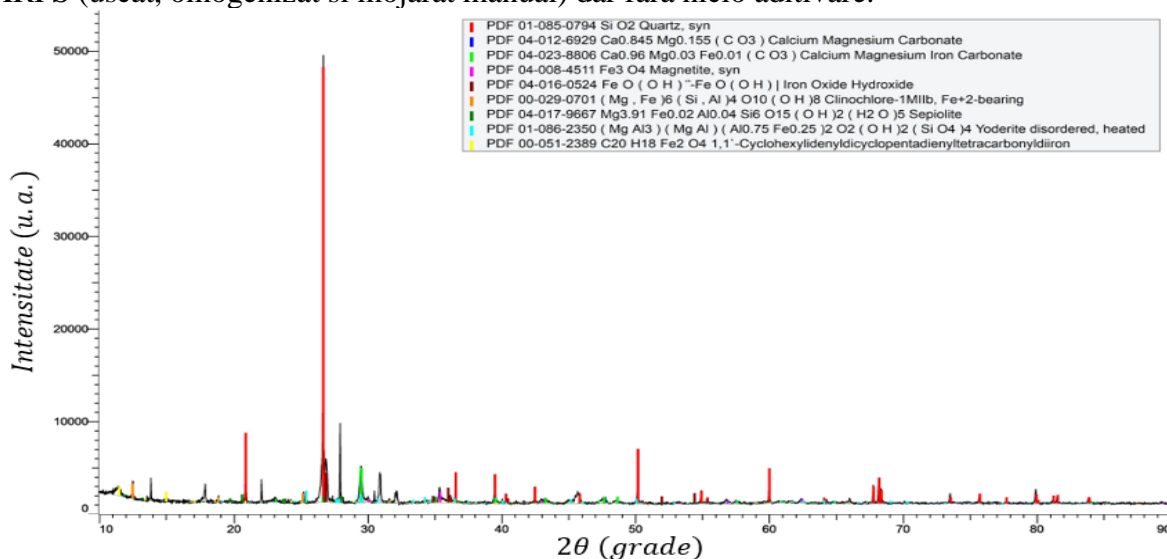


Fig. 5.54. Difractograma aferentă probei P1

Difractograma a fost indexată utilizând baza de date ICDD și soft-ul EVA Plus. Difractograma din Fig. 5.54 prezintă linii bine definite dar și linii de intensitate redusă.

În tabelul 5.25 sunt prezentate fazele identificate în proba P1 și evaluarea semicantitativă aferentă difractogramei din Fig. 5.54.

Tabelul 5.25. Faze cristaline identificate în proba P1

Nr. Crt.	Simbol	Incidență	Observații
1	SiO ₂	dominantă	cuartț
2	FeO*OH	semnificativă	cel mai probabil datorat efectului de "wathering" al magnetitei
3	Fe ₃ O ₄	semnificativă	linii suprapuse
4	CaCO ₃	semnificativă	Cu substituții minore ale Ca de către Fe și Mg
5	Copuli complecși de tip (AlMgSiFeO)	semnificativă	linii cu intensități mici și suprapuse. În mod natural există astfel de compusi dar stoichiometria lor este incertă

După cum rezultă din Tabelul 5.25, constituția fazică cristalină a deseului este preponderent oxidică i.e. oxizii SiO₂, FeO și Fe₃O₄ au incidență semnificativă. Se constată că Al, Mg și Ca nu sunt încorporați în oxizi ci în compusi de tip calcit și dolomit și în compusi complecși de tip (AlMgSiFeO). De asemenea, este posibilă prezența akermanitului.

e) Rezultatele măsurărilor LOI

Pentru măsurările LOI s-au prelevat câte 2 epruvete a circa 25 g din fiecare sub-probă. Probele au fost plasate în creuzete de ceramică care au fost cântărite în prealabil. După adăugarea deseului în creuzete acestea au fost recântărite. Toate cântăririle au fost efectuate cu balanța Metler ME230 care are o incertitudine standard de 1mg. Pentru estimarea abaterii standard (SD) aferentă cântăririi, s-au efectuat 3 cântăriri în condiții de repetabilitate. Înainte de efectuarea încercării LOI, a fost verificată exactitatea încercării cu metoda MRM. Creuzetele încărcate cu deșeurile respective au fost uscate la 110 °C timp de 6 h pentru măsurarea

umidității (H) în etuva JP Selecta Dry Term 10. Subsecvent, după răcirea și cântărirea probelor uscate, acestea sau încălzit la 550 °C în cuptorul Caloris, timp de 4 h pentru măsurarea conținutului de masă organică. Probele încălzite la 550 °C s-au răcit în cuptor, s-au cântărit și s-au păstrat în exicator până a 2 zi când au fost calcinate la 950 °C în același cuptor timp de 4h pentru măsurarea conținutului de carbonați. Probele s-au răcit odată cu cuptorul și s-au cântărit în aceeași zi. Datele obținute în încercarea LOI sunt prezentate în Tabelul 5.26.

Tabelul 5.26. Datele obținute în încercarea LOI aplicată la proba P1

Cod	m_i	$m_{110^{\circ}C}$	H	$m_{550^{\circ}C}$	OM	$m_{950^{\circ}C}$	CCC	Măsuranți	Valoare	SD
SP11a	21.231	20.771	2.17	20.541	1.12	19.509	11.29	H [%]	2.182	0.170
	21.232	20.803	2.02	20.601	0.98	19.551	11.47	MO [%]	1.056	0.070
	21.232	20.731	2.36	20.512	1.07	19.462	11.51	CCC [%]	11.42	0.12
SP11b	23.561	23.082	2.03	22.743	1.49	21.617	11.09	H [%]	2.099	0.057
	23.563	23.06	2.13	22.715	1.52	21.581	11.18	MO [%]	1.626	0.211
	23.565	23.063	2.13	22.640	1.87	21.522	11.02	CCC [%]	11.09	0.08
SP12a	22.848	22.353	2.17	22.113	1.09	20.979	11.53	H [%]	2.197	0.106
	22.901	22.418	2.11	22.211	0.93	21.124	11.02	MO [%]	1.189	0.322
	22.986	22.454	2.31	22.111	1.55	21.016	11.08	CCC [%]	11.21	0.28
SP12b	24.172	23.598	2.37	23.332	1.14	22.182	11.08	H [%]	2.284	0.154
	24.257	23.682	2.37	23.415	1.14	22.251	11.17	MO [%]	1.125	0.027
	24.17	23.661	2.11	23.405	1.09	22.236	11.23	CCC [%]	11.16	0.08

unde: M_i -masă inițială, $m_{110^{\circ}C}$ -masă la 110 °C, $m_{550^{\circ}C}$ - masă la 550 °C; $m_{950^{\circ}C}$; masă la 950 °C; Umumezeală; MO- masă organică; CCC-conținut de carbonați de Ca

Datele din Tabelul 5.26 arată că deseul este aproximativ uscat, având o umiditate în jur de 2%. De asemenea, conținutul de materie organică (OM) este tolerabil din punct de vedere tehnologic la nivelul de 1-2%. Conținutul de carbonați este în jur de 11% pentru toate subprobele prelevate din P1. Analiza detaliată intercomparată a rezultatelor LOI, XRFS și XRD obținute pe subprobele SP1_1 și SP1_2 se va efectua în etapa subsecventă a algoritmului de calificare a iazului Teliuc 2 ca resursă secundară de materii prime

Modalitatea de investigare LOI a probei P1 a fost aplicată în mod identic la probele P2...P10 iar prelucrarea și analiza datelor aferente probelor s-a efectuat în subcapitolul 5.4.5.

5.4.5. Prelucrarea și analiza rezultatelor obținute pe eșantioanele prelevate

Analiza ANOVA a rezultatelor EEDR se aplică la rezultatele XRFS obținute pe subprobele prelevate la nivel de laborator. Rezultatele XRD nu au caracter cantitativ ci semi-cantitativ în sensul că identifică fazele mineralogice și oferă informații privind cantitatea relativă în funcție de intensitatea liniilor de difracție. Analizele EDS sunt punctuale i.e. la nivel de particulă sau grup de particule și oferă informații privind eterogenitatea compozițiilor elementare ale particulelor din probe dar nu oferă o compoziție medie credibilă. Din păcate datele XRFS sunt raportate la conținuturile oxidice deoarece acesta este stadiul actual al analizei XRFS pe deșeurile extractive metalurgice în general, și pe deșuri metalurgice de la prelucrarea minereurilor de Fe în particular. Pentru exemplificare este prezentată analiza XRFS postată în [171] Tabelul 5.56.

Tabelul 5.56 Compoziția chimică a sterilului de minereu de fier [171]

Componente	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
Conținut (wt%)	47.39	24.82	8.85	7.42	0.097	0.32	0.70	10.40

Din Tabelul. 5.56 rezulta că analiza postată în [171] prezintă numai elementele majore cât și valoarea LOI. De asemenea, rezultatele din Tabelul 5.56. sunt similare cu o parte din rezultatele obținute în cadrul tezei. Datele din Tabelul 5.56 sunt însoțite de o difractogramă

reprezentativă (Fig. 5.119). Se poate observa ca fazele indexate in difractograme din Fig. 5.119 sunt SiO_2 și Fe_3O_4 in timp ce deseul analizat in teza mai prezinta si calcit si dolomit. Aspecte preluate din literatura de specialitate au rolul de a sublinia ca teza a abordat analiza deseurilor conform stadiului actual al analizei deseurilor extractive (tailings).

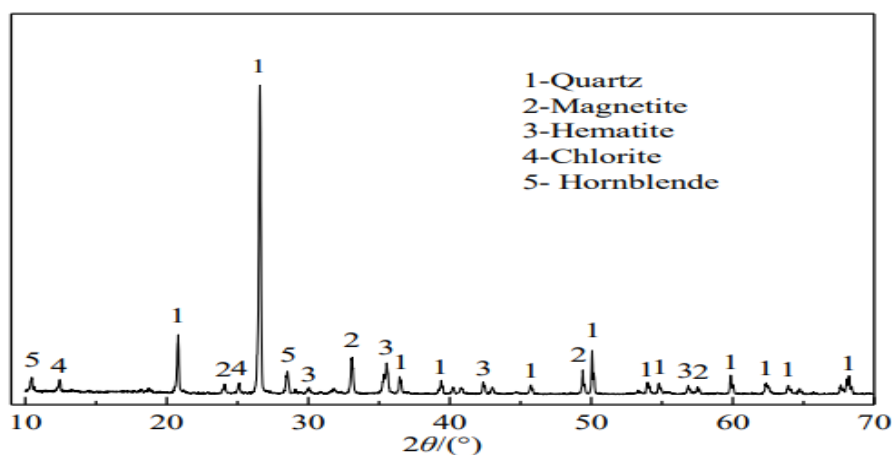


Fig. 5.119 Difractograma obtinuta pe un deseul extractiv de la prelucrarea minereului de Fe [171]

Difractogramele obtinute pe cele 10 probe investigate (fig. 5.121) au structuri de linii asemanatoare difractogramei din Fig. 5.119. Analiza mineralogica globală a probelor eșantionate P1...P10 arată că există o similitudine a continuturilor de faze majore i.e. cuarț, dolomită, calcit dar si anumite incidente de faze greu de indexat. (Fig. 5.121). Difractogramele aferente probelor 1, 6 si 10 prezinta linii de difracție cu intensități semnificative la $2\theta=22,1^\circ$ care pot fi atribuite fazei BaSiO_3 dar si anortitului ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_3$). In lucrarea [172] aceasta linie este atribuita caolinitului.

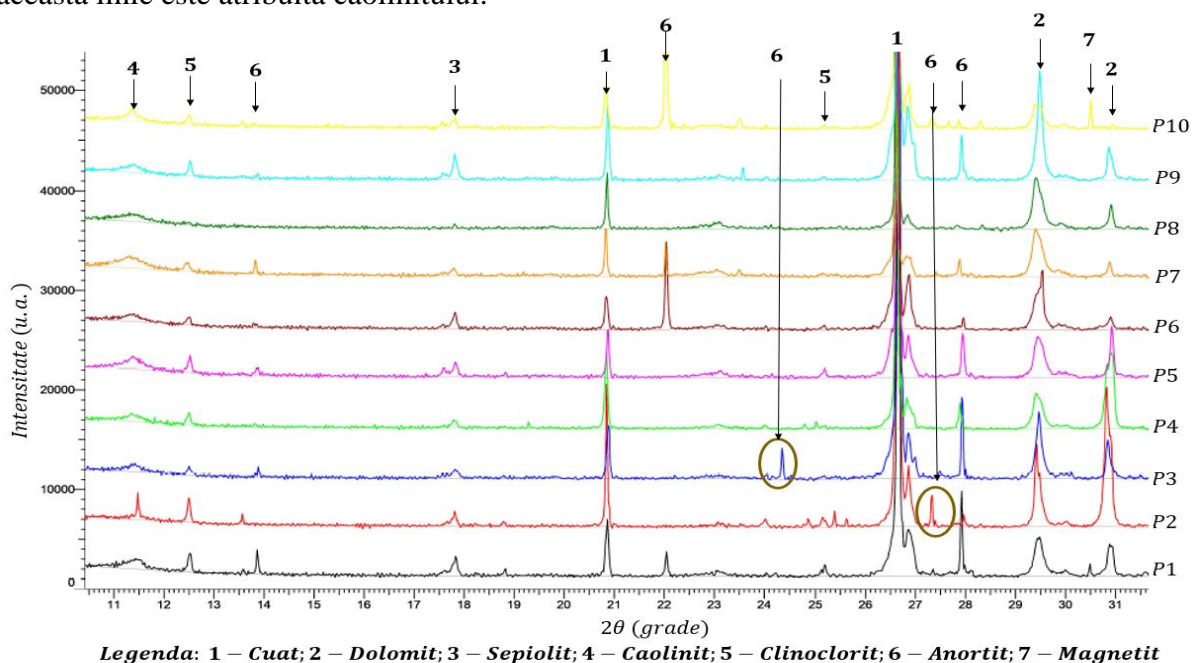


Fig. 5.121. Detalii ale difractogramelor probelor 1-10 in domeniul unghiular $2\theta=10-31^\circ$

Prezenta elementelor Na, K, Mg, Mn etc., pot fi atribuite prezențelor unor minerale complexe precum: clinoclorit; sepiolit; yoderit; anthophyllite; hornblende; phyllosilicates. Stabilirea cu exactitate a existentei si concentrațiilor acestor faze este extrem de dificilă intrucat au structuri cristaline polimorfe, dar pot exista si in stare amorfa. Deoarece scopul principal al tezei este dezvoltarea și implementarea unei metode de stabilire a valorilor medii ale

analizilor din iaz și incertitudinile aferente (incertitudinea analitică, incertitudinea de subeșantionare, incertitudinea de eșantionare la nivel de iaz) se vor utiliza în acest stadiu rezultatele măsurărilor XRFS ca atare. Prelucrarea datelor s-a efectuat în Excel cu un algoritm dezvoltat pe baza modelului teoretic prezentat în subcapitolul 5.3.

Problema stabilirii conținuturilor de faze identificate cu certitudine din datele de difracție corroborate cu datele EDS și XRFS va rămâne de cercetat întrucât este o problemă dificilă dacă se dorește o exactitate bună a conversiei concentrațiilor XRFS în alte concentrații de faze.

5.4.5.1. Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor SiO₂ la nivel de depozit

Rezultatele XRFS obținute pe cele 10 probe splitate și analizate în mod repetat de 2 ori i.e. 40 de valori ale concentrației SiO₂ sunt prezentate în Tabelul 5.57, zona de celule marcate cu verde. Toate calculele sunt prezentate explicit în Tabelul 5.57 conform procedurii descrise în mod detaliat în subcapitolul 5.3 al tezei.

Tabelul 5.57. Date primare și procesarea lor pentru faza majoritară SiO₂

		Rezultate măsurări				Medii pe sub-probe		Abateri analitice	Medii	Dispersii sub-probe	Dispersii sub-probe
Sub-probe	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	S1	S2	la nivel	la nivel de	4 * D _{i1(x)} ²	4 * (X̄ _i - X̄) ²	
Probe	X _{i11}	X _{i12}	X _{i21}	X _{i22}	X̄ _{i1}	X̄ _{i2}	subprobe	Probe	$(\bar{x}_i - \bar{x}_{i1})^2 = (\bar{x}_i - \bar{x}_{i2})^2$		
1	48,81	48,164	49,682	50,058	48,48	49,87	0,280	49,1788	1,9113	45,6606	
2	52,68	55,751	53,886	53,009	54,21	53,45	5,102	53,8320	0,5901	6,4989	
3	53,41	53,140	51,781	50,810	53,27	51,30	0,509	52,2869	3,9291	0,2927	
4	55,16	56,392	53,781	53,138	55,77	53,46	0,959	54,6196	5,3818	17,0102	
5	49,57	49,406	50,924	51,168	49,48	51,05	0,044	50,2679	2,4228	20,9662	
6	51,38	50,932	52,156	52,833	51,15	52,50	0,331	51,8265	1,7883	2,1369	
7	52,05	52,450	51,747	51,469	52,25	51,61	0,119	51,9293	0,4118	1,5780	
8	55,45	55,645	54,635	54,100	55,55	54,37	0,161	54,9594	1,3983	23,0796	
9	52,78	51,979	53,529	53,231	52,38	53,38	0,369	52,8812	0,9969	0,4193	
10	53,90	54,477	53,019	53,765	54,19	53,39	0,440	53,7923	0,6404	6,1002	
X=	52.6						8,314351		19,471	123,743	
Analiza i.e. incertitudinea analitică standard											
SSE	8,3143	20	V _{analysis} =SSE-analysis/ df _{analysis}		0,415717537						
df _{analysis} =i*j*k	20	SD _a =	0.6	RSD(%)	SD _a *100/	1.23					
Sub-eșantionarea											
SST _{sp} =	19,470	V _{sp} =(SST _{sp} / df _{sampling} -SS _{analysis} /df _{analysis})/n		0,765679093							
df _{sp} =i*j-i	10	SD _{sp} =	0.88	RSD(%)	SD _{sp} *10	3.53					
Eșantionarea											
SST _p =	123,74	V _p =(SST _p / df _p -nV _{sp} -v _a)/nb		5.9							
df _{sp} =i-1	9	SD _{sp} =	2.43	RSD(%)	SD _{sp} *10	4.62					
Incertitudinea compusa relativa											
u _{CR} =sqrt(RSD _a ² +RSD _{sp} ² +RSD _p ²)				5.06	%						
Incertitudinea extinsa relativa (95%)											
UR(95%)=2*u				10.13	%	U(95%)	5.3				
INTERVALUL DE ÎNCREDERE (47.2 -----57.9)											

Din tabelul 5.57 reiese că la nivel de iaz se poate considera o concentrație a SiO₂, c_{SiO₂}=52.6%, care are o incertitudine standard relativă datorată procesului analitic u_{RA}= 1,23%.

Contribuții privind evaluarea resurselor secundare din depozitele de deșuri extractive metalurgice, în contextul economiei circulare

Incertitudine relativă de sub-eșantionare este $u_{RSE} = 3.53\%$. Incertitudine datorată eșantionării este $u_{RE} = 4.62\%$. Astfel, incertitudinea relativă compusă asociată c_{SiO_2} este $u_{CR} = 5.06\%$. Incertitudinea relativă extinsă asociată c_{SiO_2} este $U_R(95\%) = 10.13\%$. Această incertitudine generează un interval de încredere asociat valorii $c_{SiO_2} = 52.6\%$, $I = [47\% ; 58\%]$. Pe baza acestor date, tehnologul care oferă soluția de valorificare trebuie să ia în calcul valoarea minimă a c_{SiO_2} dacă vrea să evite riscuri tehnologice în cazul în care are o valoare limită a conținutului minim de SiO_2 . În caz contrar trebuie să ia în calcul valoarea $c_{SiO_2} = 58\%$.

Pentru micșorarea incertitudinii totale aferente c_{SiO_2} se poate mări numărul de eșantioane prelevate, se poate crește mărimea eșantionului și se poate micșora incertitudinea analitică prin mărirea numărului de încercări repetate, însă costurile cresc exponențial. Doar triplarea analizelor XRFs ar crește numărul analizelor de la 40 la 60!

5.4.5.2. Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor Fe_2O_3 la nivel de depozit

Modalitate de prelucrare și analiză a valorilor măsurandului concentrație de Fe_2O_3 este aceeași ca și în cazul măsurandului concentrație de SiO_2 (Tabelul 5.58.).

Tabelul 5.58. Datele primare și rezultatele procesării lor pentru faza majoritară Fe_2O_3

Sub-probe	Rezultate măsurări				Medii pe sub-probe		Abateri analitice	Medii	Dispersii sub-probe	Dispersii sub-probe
	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	S1	S2	la nivel	la nivel de	$4 * D_{i1(x)}^2$	$4 * (\bar{X}_i - \bar{X})^2$
Probe	x_{i11}	x_{i12}	x_{i21}	x_{i22}	\bar{x}_{i1}	\bar{x}_{i2}	subprobe	probe	$(\bar{x}_i - \bar{x}_{i1})^2$	$= (\bar{x}_i - \bar{x}_{i2})^2$
1	19.604	19.939	20.050	19.352	19.77	19.70	0.2995	19.7366120	0.0050	44,87734
2	15.621	15.055	15.995	15.522	15.33	15.75	0.2717	15.5488482	0.1772	2,81056
3	13.505	13.366	14.455	15.915	13.43	15.18	1.0752	14.3109237	3.0621	17,24178
4	13.057	13.173	14.455	15.058	13.11	14.75	0.1880	13.9362820	2.6946	24,02573
5	14.899	14.813	15.355	14.901	14.85	15.12	0.1067	14.9926347	0.0739	7,777961
6	14.857	15.829	15.495	15.619	15.34	15.55	0.4799	15.4504240	0.0459	3,509332
7	16.032	16.323	16.981	16.611	16.17	16.79	0.1108	16.4871957	0.3825	0,040089
8	17.924	18.559	17.011	18.078	18.24	17.54	0.7721	17.8934468	0.4859	9,07651
9	17,877	17,017	16,965	17,035	17,44	17,00	0,3728	17,2240208	0,1995	2,80185
10	19,224	19,780	17,312	16,843	19,50	17,08	0,2643	18,2904571	5,8777	14,49131
X=	16.39						3.9414		13.0047	126.652
Analiza i.e. incertitudinea analitică standard										
SSE	3,9414	20		Vanalysis=SSE-analysis/ dfanalysis				0,197072297		
df _{analysis=i*j*}	20	Sda=		0.4		RDS(Sda*100/X	2.71		
Sub-eșantionarea										
SST _{sp} =	13,004	V _{sp} =(SST _{sp} / df _{sampling} -SS _{analysis} /df _{analysis})/n				0,551701118				
df _{sp=i*j-i}	10	SD _{sp} =		0.74		RSD(SD _{sp} *10	4.53		
Eșantionarea										
SST _p =	126,65	V _p =(SST _p / df _p -nV _{sp} -v _a)/nb				6.4				
df _{sp=i-1}	9	SD _{sp} =		2.53		RSD(SD _{sp} *10	15.42		
Incertitudinea compusă relativă										
$u_{CR} = \sqrt{RSD_a^2 + RSD_{sp}^2 + RSD_p^2}$					16.30	%				
Incertitudinea extinsă relativă (95%)										
UR(95%)=2*u					32.60	%		U(95%)	5.24 %	
INTERVALUL DE ÎNCREDERE 95% (11.0 ----- 21.7)										

Contribuții privind evaluarea resurselor secundare din depozitele de deșuri extractive metalurgice, în contextul economiei circulare

Continutul de Fe din iaz poate fi considerat cel mai important deoarece se poate valorifica în condițiile tehnologice actuale. De aceea, stabilirea conținutului mediu și al incertitudinii extinse aferente acestui conținut sunt două ținte foarte importante. La nivel de depozit, se poate considera o concentrație a Fe_2O_3 , $c_{Fe_2O_3}=16,4\%$, care are o incertitudine standard relativă datorată procesului analitic $u_{RA}=2,7\%$. Incertitudinea relativă extinsă cu nivel de încredere 95% asociată $c_{Fe_2O_3}$ este $U_R(95\%)=33,0\%$. Aceasta incertitudine generează un interval de încredere asociat valorii $c_{SiO_2}=16,4\%$, relativ mare i.e. $I=[11\%; 22\%]$. Incertitudinea asociată $c_{Fe_2O_3}$ este mare, însă acest fapt este normal în cazul eșantionării așa cum s-a arătat în subcapitolul 5.1 în care s-a demonstrat că pe măsura ce valoarea concentrației analitului scade, crește valoarea incertitudinii asociate acestui analit.

5.4.5.3. Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor CCC la nivel de depozit

Tabelul 5.60. Datele primare CCC obținute prin metoda LOI și rezultatele procesării lor

Sub-probe Probe	Rezultate măsurări				Medii pe sub-probe		Abateri analitice	Medii	Dispersii sub-probe	Dispersii sub-probe	
	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	S1	S2	la nivel subprobe	la nivel de probe	$4 * D_{i(cc)}^2$	$4 * (\bar{X}_i - \bar{X})^2$	
	X_{i11}	X_{i12}	X_{i21}	X_{i22}	\bar{x}_{i1}	\bar{x}_{i2}			$(\bar{x}_i - \bar{x}_{i1})^2 = (\bar{x}_i - \bar{x}_{i2})^2$		
1	11.4	11.09	11.2	11.16	11.255	11.18	0.0557	11.22	0.0049	19.687	
2	10.0	9.65	9.34	8.89	9.835	9.115	0.1697	9.475	0.5184	0.8968	
3	9.11	8.39	9.27	9.65	8.75	9.46	0.3314	9.105	0.5041	0.0428	
4	7.7	7.26	7.38	7.41	7.48	7.395	0.09725	7.4375	0.0072	9.7843	
5	9.78	9.99	9.04	9.54	9.885	9.29	0.14705	9.5875	0.3540	1.3735	
6	9.18	8.97	8.73	8.85	9.075	8.79	0.02925	8.9325	0.0812	0.0190	
7	8.77	8.41	8.84	8.86	8.59	8.85	0.065	8.72	0.0676	0.3169	
8	8.3	8.55	8.42	8.59	8.425	8.505	0.0457	8.465	0.0064	1.1513	
9	8.45	8.75	8.56	8.38	8.6	8.47	0.0612	8.535	0.0169	0.8704	
10	8.29	8.79	8.65	8.42	8.54	8.535	0.15145	8.5375	2.5E-	0.8611	
X=	9.0						1.1537		1.5608	35.003	
Analiza i.e. incertitudinea analitică standard											
SSE	1.1537	20		V _{analysis} =SSE-analysis/ df _{analysis}				0.057685			
df _{analysis} =i*j*	20	Sda=		0.2		RDS(%)	Sda*100/X	2.67			
Sub-eșantionarea											
SST _{sp} =	1.5608	V _{sp} =(SST _{sp} / df _{sampling} -SS _{analysis} /df _{analysis})/n				0.0491975					
df _{sp} =i*j-i	10	SD _{sp} =		0.22		RSD(%)	SD _{sp} *100/	2.46			
Eșantionarea											
SST _p =	35.003	V _p =(SST _p / df _p -nV _{sp} -v _a)/nb				1.9					
df _{sp} =i-1	9	SD _{sp} =		1.37		RSD(%)	SD _{sp} *100/	15.18			
Incertitudinea compusă relativă											
u _{CR} =sqrt(RSD _a ² +RSD _{sp} ² +RSD _p ²)				15.61		%					
Incertitudinea extinsă relativă (95%)											
UR(95%)=2*u _C				31.21		%		U(95)		2.8	
INTERVALUL DE ÎNCREDERE (6.2 ----- 11.8)											

Continutul de CCC este important pentru valorificarea deseului ca aditiv pentru ciment sau geopolimeri. Insa nivelul maxim de ~12% este rezonabil si in acest caz.

5.4.5.4. Prelucrarea și analiza valorilor concentrațiilor MgO la nivel de depozit

Incidența magneziului în deseul investigat, estimată prin intermediul MgO, este relativ mare dacă o comparăm cu alte date din literatura de specialitate [171,172]. Dovezile analitice (XRFS, EDA și XRD) arată că Mg este prezent în probe în cantități semnificative însă nu "legat" în MgO ci în dolomită, calcit modificat, anortit și probabil în compuși complecși precum hornblende, filossiliciți etc. Mg face parte din lista MPC și la conținuturile evaluate, depozitul investigat poate fi calificat ca o sursă secundară de Mg. Pe de altă parte, dacă Mg este "legat" puternic în compuși (covalent, ionic) atunci nu se pune, deocamdată, problema obținerii Mg metallic din această resursă secundară. Totuși, compușii cu Mg pot fi valorificați în agricultura ca fertilizanți. De asemenea, Mg legat nu afectează utilizarea deseului în construcția de drumuri.

Tabelul 5.61. Datele primare și rezultatele procesării lor pentru faza majoritară MgO

Sub-probe	Rezultate măsurări				Medii pe sub-probe		Abateri analitice	Medii	Dispersii sub-probe	Dispersii sub-probe
	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	S1	S2	la nivel	la nivel de	$4 * D_{i1(x)}^2$	$4 * (\bar{X}_i - \bar{X})^2$
Probe	X_{i11}	X_{i12}	X_{i21}	X_{i22}	\bar{x}_{i1}	\bar{x}_{i2}	Sub-probe	probe	$(\bar{x}_i - \bar{x}_{i1})^2$	$= (\bar{x}_i - \bar{x}_{i2})^2$
1	10,39	10,33	9,352	9,664	10,36	9,508	0,0510	9,936456236	0,73296	0,292211
2	7,134	10,27	9,283	9,355	8,706	9,320	4,9435	9,012747588	0,37641	1,707861
3	12,09	12,17	12,65	11,97	12,13	12,31	0,2319	12,22624626	0,03130	26,21589
4	5,317	11,59	11,35	11,17	8,454	11,26	19,6959	9,859582659	7,89749	0,149629
5	12,82	12,80	12,37	12,44	12,81	12,40	0,0023	12,61032169	0,16613	34,67204
6	4,925	11,90	11,61	11,69	8,415	11,65	24,3576	10,03385594	10,4878	0,540762
7	9,377	9,251	9,512	9,481	9,315	9,497	0,0085	9,405806986	0,03334	0,271163
8	6,364	6,566	6,288	6,487	6,465	6,388	0,0403	6,42662918	0,00594	41,97859
9	9,369	9,456	9,269	9,385	9,413	9,328	0,0105	9,370280241	0,00719	0,350211
10	7,247	7,354	8,284	8,232	7,301	8,259	0,0071	7,779807409	0,91772	14,23351
X=	9.67						49,348		20,6564	120,412
Analiza i.e. incertitudinea analitică standard										
SSE	24.99	20		Vanalysis=SSE-analysis/ dfanalysis				2,467434747		
dfanalysis=i*j*k	20	Sda=		1.6			Sda*100/X		16.25	
Sub-eșantionarea										
SSTsp=	20.66	V _{sp} =(SSTsp/ df _{sampling} -SSanalysis/dfanalysis)/n				0,200898954				
dfsp=i*j-i	10	SDsp=		0.45		RSD(%)=		SDsp*100		
Eșantionarea										
SSTp=	120.41	V _p =(SSTp/ df _p -nV _{sp} -va)/nb				5.3				
dfsp=i-1	9	SDsp=		2.62		RSD(%)=		SDsp*100		
Incertitudinea compusa relativa										
u _{CR} =sqrt(RSD _a ² +RSD _{sp} ² +RSD _p ²)					29.12		%			
Incertitudinea extinsa relativa (95%)										
UR(95%)=2*u _{CR} =					58.24		%		U(95%)	
INTERVALUL DE ÎNCREDERE 95% (4.0 ----- 15.3)										

Incertitudinea extinsă relativă UR(95%)= 58% privind conținutul de MgO în iaz arată că acesta este puternic dispersat în iaz. Pentru o decizie tehnologică de valorificare a resursei de Mg din iazul Teliuc 2 se impune o cercetare suplimentară.

5.4.5.7. Concluzii.

Metoda EEDR releva existența SiO_2 ca faza majoritară cu o concentrație de 52,6% și $U_R(95\%)=10\%$ datorată în special variabilității la nivel de iaz/depozit. Conținutul de Fe_2O_3 , care estimează conținutul de Fe, este de $c_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=16.4\%$ și $U_R(95\%)=33\%$ cauzată de variabilității la nivel de iaz/depozit. Conținutul de calciu este estimat prin intermediul CaO în cazul analizelor XRFS și prin conținutul de calcit în cazul analizei LOI. Datele XRFS și LOI sunt compatibile și atestă un conținut de calcit de circa 9% cu o incertitudine relativă extinsă de circa 31% ceea ce este rezonabil la scară de iaz.

Conținutul de Mg în iaz este mare în raport cu datele din literatura de specialitate i.e. 9,8% vs 0,1 %. De asemenea conținutul de Al_2O_3 este de circa 2 ori mai mic în raport cu valoarea raportată în aceeași publicație i.e. 3,1 v.s. 7,42%. Aceste aspecte atestă specificitatea acestui deșeu.

În deșeu sunt prezente la nivel de urme multe elemente din lista de MPC precum: **Mg, V, Ni, Co, Ga, Nb, P, Sc, Ti, Ta, W, Sr** etc. În teză sunt analizate datele privind elementele Sr și Y din lista MPC. De asemenea, s-au analizat și datele aferente Ba. Se constată că la concentrații mici metoda EEDR discriminează corespunzător datele reale de artefacte prin intermediul estimării incertitudinilor analitice, de sub eșantionare și de eșantionare globală.

Pentru concentrații ale analitilor din iazul investigat de ordinul 10-20%, metoda EEDR generează incertitudini de 15-25% ceea ce este normal la nivelul a 10 puncte de eșantionare. Pentru îmbunătățirea exactității datelor privind analitii de interes *se poate mari numărul de eșantioane prelevate, se poate crește volumul eșantionului și se poate micșora incertitudinea analitică prin mărirea numărului de încercări repetate*. Pe de altă parte, decidenții trebuie să țină cont că îmbunătățirea procedurii de eșantionare implică *creșterea exponențială a costurilor aferente eșantionării*. Pe de altă parte, motto-ul agenției EPA a USA arată ca: *"Sampling is one of those endeavours that you get what you pay for"*[117]

5.5. Caracterizarea complexă a unor concentrate obținute din deșuri de la procesarea minereurilor de fier

Oricare tehnologie 4R (reducere, reutilizare, reciclare, recuperare) depinde de caracteristicile deșeurilor. [194, 195]. Tehnologia aluminotermică de tratare a deșeurilor metalurgice depinde de exactitatea rezultatelor analitice pentru dozarea corectă a reactanților aluminotermici (oxidant, reductor, inhibitor, pre-aliaje). În acest sens, expertiza acumulată în caracterizarea deșeurilor metalurgice sub formă de pulbere mi-a permis implicarea în dezvoltarea tehnologiei aluminotermice prin caracterizarea precursorilor utilizând metodele și tehnicile XRFF, XRD, LOI, SEM-EDS și MO. Prin MO s-a pus în evidență caracterul eterogen din punct de vedere morfologic și dimensional al precursorilor (Fig. 5.122).

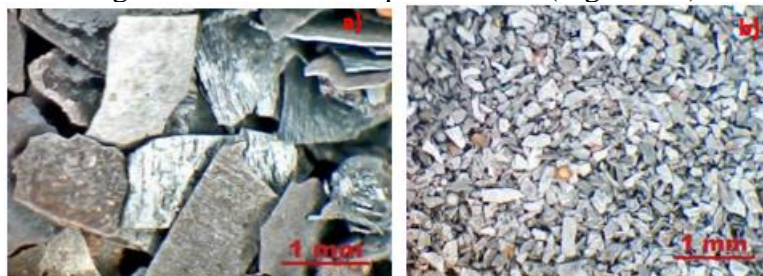


Fig. 5.122 Imagini de microscopie optică ale deșeurilor de fier

5.5.3. Materiale și metode

Au fost selectate 3 tipuri de deșuri metalurgice pentru caracterizarea complexă a acestora dintre care două tipuri sunt eșantionate primar din două halde istorice uriașe din România ale căror identități sunt păstrate anonime din motive legale iar cel de-al 3-lea este un praf rezultat în urma obținerii oțelului în cuptor cu arc electric. Probele obținute în urma

eșantionării au fost mărunțite și sortate granulometric utilizând un separator magnetic cu tambur în vederea obținerii unei fracții de deșuri îmbogățită cu fier. Eșantioanele au fost uscate la 105-110 °C timp de 6 h și au fost investigate ED(P)-XRFS, XRD SEM.

5.5.4. Rezultate și discuții

Deșeurile investigate au fost denumite: IOW1, IOW2 și IOW3. De asemenea, au fost investigați și produșii reacțiilor aluminotermice denumiți: P-IOW1, P-IOW2 și P-IOW3. Compozițiile XRFS ale probelor IOW1, IOW2 și IOW3 sunt date în Tabelul 5.66. Se poate observa din Tabelul 5.66 că există o diferență mică a compozițiilor oxidice aferente deșeurilor IOW₁ și IOW₂ dacă se iau în considerare oxizii Na₂O, Al₂O₃, CaO, CuO, însă există diferențe de concentrații mult mai mari atunci când se analizează oxizii de Fe₂O₃ și ZnO, respectiv mai mari de 10% în greutate. Astfel, deșeurile IOW₁ și IOW₂ sunt adecvate pentru recuperarea aluminotermică, deoarece au peste 84% Fe₂O₃, nu conțin multe cantități de inhibitori Al₂O₃, SiO₂ și CaO <3% iar conținutul elementelor dăunătoare (Cl, As, Cd, Cs, Hg, Pb, U) sunt nesemnificative.

Tabelul 5.66 Compozițiile oxidice ale deșeurilor

Element	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO	As ₂ O ₃	PbO
IOW ₁	-	0.23	0.57	2.97	0.01	0.03	-	1.23	91.62	0.02	0.002	-
IOW ₂	1.92	0.45	2.69	3.45	0.10	0.09	0.18	0.67	84.86	0.06	0.006	0.006
IOW ₃	1.96	4.98	0.76	0.15	2.61	2.16	1.91	5.38	51.27	19.33	0.003	1.830
U(95%)*	0,04	0,08	0,06	0,04	0,04	0,08	0,10	0,60	0,08	0,12	0,002	0,006

Compozițiile măsurate cu tehnica XRFS sunt chestionabile din punct de vedere al cuantificării oxizilor, de aceea sunt necesare analize XRD ale precursorilor pentru a evidenția constituțiile fizice ale probelor. În figura 5.123 este prezentată difractograma probei IOW₁.

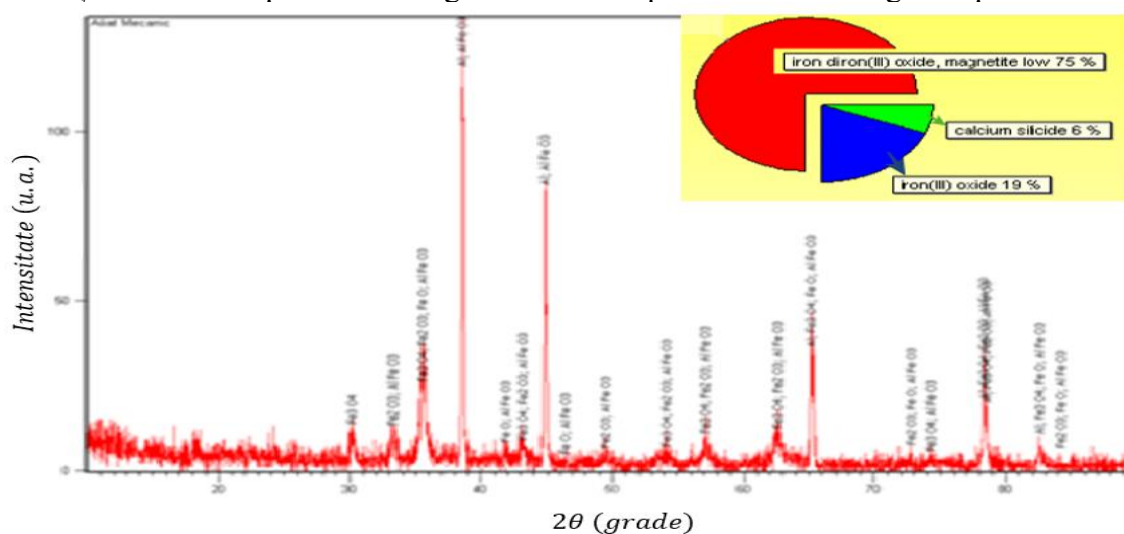


Fig. 5.123 Difractograma aferentă probei IOW₁

Se poate observa în Fig. 5.123 că deșeurile IOW₁ conțin nu numai hematit, ci și magnetit ca fază majoră (75%), în timp ce conținutul de hematit este de numai 19%. De asemenea, elementele Ca și Si nu se regăsesc sub formă de compuși i.e. CaO și SiO₂ așa cum au fost identificați în urma analizei XRFS ci sub formă de CaSi₂ (6%) așa cum se poate observa în difractograma din Figura 5.123.

Raportul oxizilor de Fe identificați sub diferite forme alotropice în proba IOW₂ este complet diferit în comparație cu proba IOW₁, deoarece hematitul predomină (68%) în comparație cu magnetitul (16%) și wustita (6%), așa cum este prezentat în difractograma reprezentativă din Fig. 5.124.

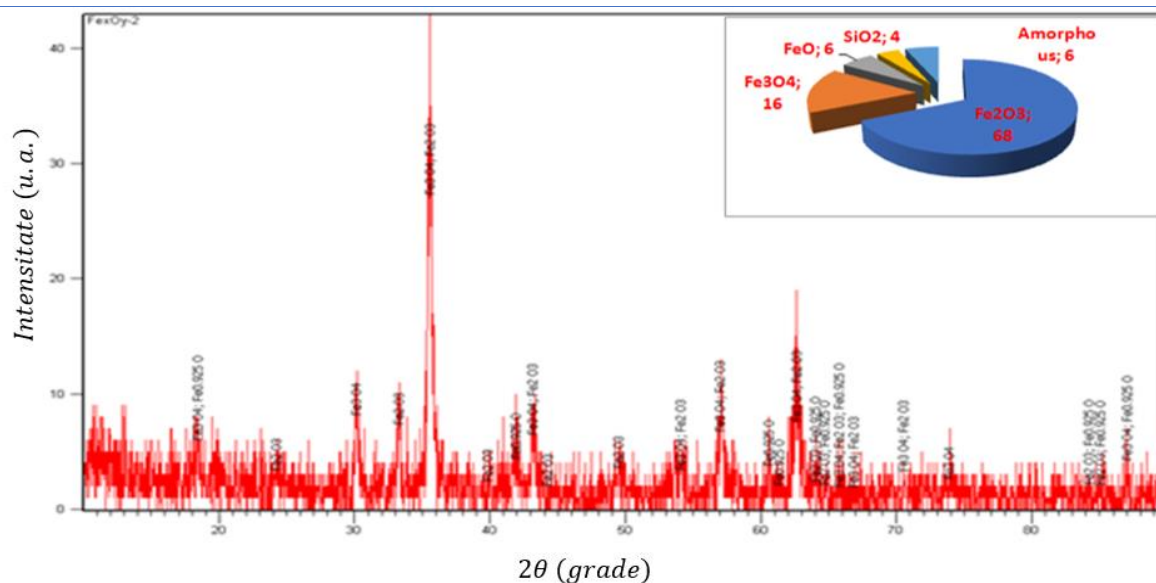


Fig. 5.124 Difractograma aferentă probei IOW₂

Compoziția chimică aferentă pulberii IOW₃ obținută în urma încercării XRFS a impus o investigație XRD parcimonioasă, respectiv utilizarea radiației MoK α pentru a evita efectul parazit cauzat de fluorescența fierului și pentru a extinde intervalul de distanțe interplanare. Difractograma obținută pe proba IOW₃ este prezentată în figura 5.125.

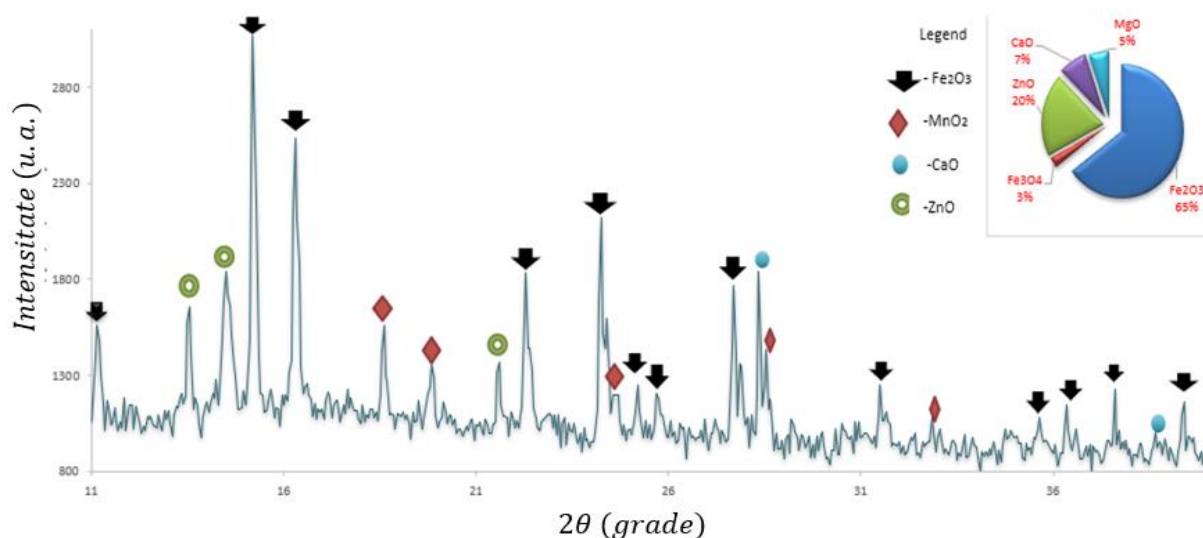


Fig. 5.125. Difractograma aferentă probei IOW₃

Investigațiile difractometrice pe proba IOW₃ arată un conținut de ZnO (20%) și CaO (7%) comparativ cu IOW₁ și IOW₂. Conținutul de MgO (4%) apare doar în cazul probei IOW₃, în timp ce SiO₂ și CaSi₂ nu au fost identificate în această probă. De asemenea, praful EAF (IOW₃) conține în principal hematit și o mică fracțiune de magnetit (3%) care indică un randament termic mai mic comparativ cu precursorul IOW₁.

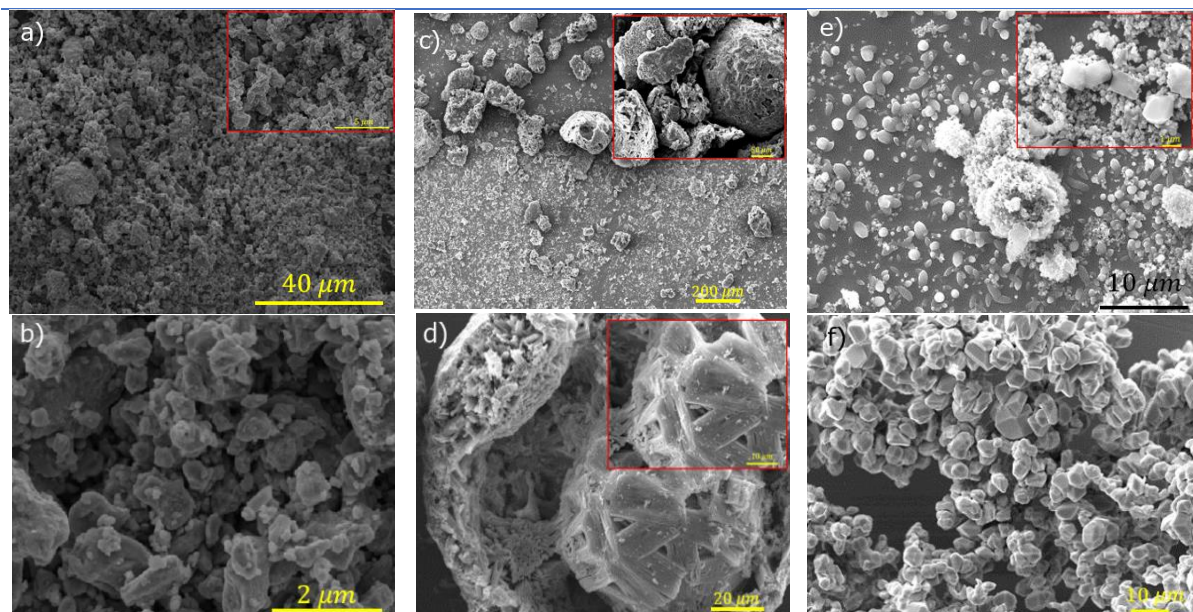


Fig. 5.126 Imagini SEM ale particulelor a,b) deșeur IOW₁ c,d)IOW₂ e,f) IOW₃

Este interesant de cercetat cauza incidenței crescute a Fe³⁺ în proba IOW3 în raport cu Fe²⁺. Pentru identificarea morfologiei și a dimensiunilor particulelor aferente celor 3 tipuri de deșuri s-a utilizat microscopul electronic F QUANTA INSPECT. În figura 5.126 sunt prezentate aspecte morfologice ale particulelor de deșuri aferente celor 3 probe, la diferite mărimi.

Imaginile SEM din Fig. 5.126 arata ca deseurile au morfologii si dimensiuni variate care influenteaza în mod specific randamentele de recuperare a Fe din deseurile respective și calitatea produsilor de reacție, așa cum se arata mai jos.

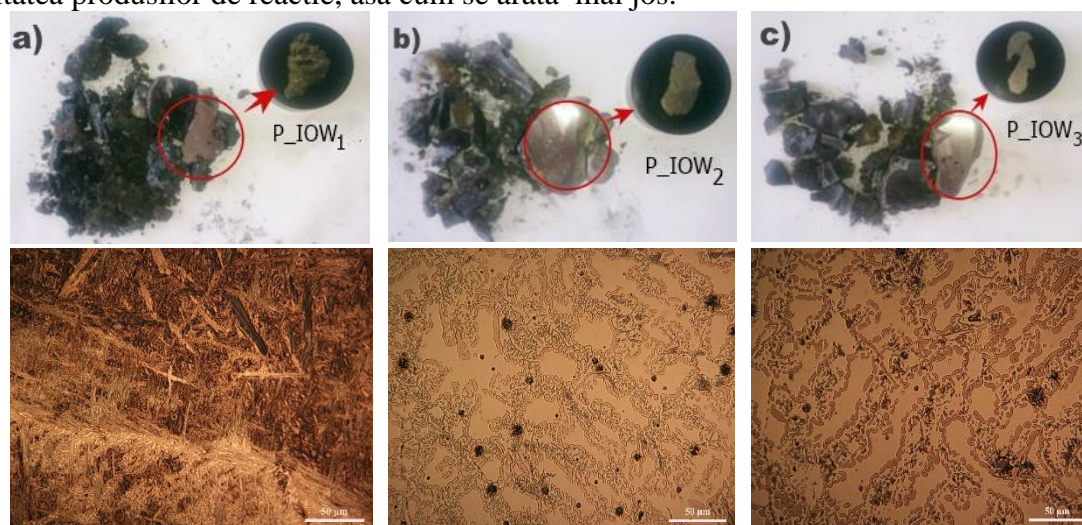


Fig. 5.127 Prođuși ai reacțiilor aluminotermice efectuate cu precursorii IOW₁IOW₂ și IOW₃: a) P_ IOW₁; b) P_ IOW₂; c) P_ IOW₃ și microstructura aferentă de oțel recuperată: d) P_ IOW₁; e) P_ IOW₂; f) P_ IOW₃

Imaginile din Fig. 5.127 a, b, c descriu în mod relevant produsii care rezultă din fiecare proces aluminotermic. Imaginile MO (Fig. 5.127 d, e, f) prezintă particule de fier supuse investigațiilor microstructurale cu microscopul metalografic Reichert UnivaR și microstructurile relevate de acesta i.e. Fig. 5.127 d, e, f. Microstructurile oțelurilor recuperate diferă, așa cum se poate vedea în Fig. 5.127 d, e, f. Această constatare era de așteptat deoarece microstructura oțelului recuperat depinde de compoziția deșeurilor, de termodinamica procesului aluminotermic, care este controlat prin conținutul kit-ului, și de dimensiunea și

forma creuzetului [183,186, 197]. Compozițiile elementare ale particulelor de fier recuperate (Fig. 5.127) au fost măsurate cu spectrometrul de emisie optică SpectromaxX, (Tabelul 5.67).

Tabelul 5.67. Compoziția elementală a produșilor de fier recuperați

Element	C	Si	Mn	Mg	S	P	Cr	Ni	Ti	Al	Zn	Pb	As	Fe
IOW1	0.50	0.30	1.10	0.04	0.018	0.026	0.18	0.30	0.09	0.06	0.007	0.02	0.001	97.15
IOW2	0.65	0.40	1.30	0.03	0.021	0.025	0.16	0.10	0.09	0.09	0.005	0.03	0.02	97.08
IOW3	0.07	0.54	0.10	0.21	0.032	0.045	0.12	0.21	0.07	0.12	0.020	0.08	0.005	98.38
U(95%)	0.04	0.08	0.06	0.02	0.040	0.040	0.08	0.10	0.02	0.03	0.004	0.02	0.002	0.12

Compozițiile elementare ale particulelor de fier produse aluminotermic din precursori IOW1 și IOW2 sunt similare, în timp ce aceea rezultată din precursorul IOW3 diferă, deoarece concentrațiile de Zn, Pb, Mg și As ale IOW3 sunt semnificativ mai mari comparativ cu cele ale precursorilor IOW1 și IOW2.

5.5.5. Concluzii. Aluminotermia este o tehnologie emergentă pentru recuperarea deșeurilor metalurgice solide, dar cel mai important aspect constă în faptul că aceasta pare a fi cea mai potrivită soluție pentru eradicarea haldelor istorice din România.

Tehnologia aluminotermică pentru valorificarea materială și energetică a deșeurilor depinde în mod critic de caracterizarea holistică a deșeurilor.

CAPITOLUL 6. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE, PERSPECTIVE DE DEZVOLTAREA A TEMATICII TEZEI ȘI PUBLICAȚII AFERENTE TEZEI

6.1 Concluzii generale

Pentru a îmbunătăți securitatea resurselor de materii prime la nivel UE se prevede largirea accesului atât la surse primare cât și la *surse secundare*. Această abordare este valabilă pentru toate materiile prime, inclusiv pentru metalele de bază, mineralele industriale, pentru agregate și materiale biotice, dar este necesară în mai mare măsură în ceea ce privește materiile prime care sunt critice pentru UE[7]. Având în vedere argumentele anterioare, s-a hotărât ca tematica tezei să abordeze modalitățile în care se poate evalua potențialul unor deșeuri extractive metalurgice ca *resursă secundară* de interes economic semnificativ. Trebuie remarcat că amploarea problemei *resursei secundare* este coroborată și cu directiva deșeurilor[11] care prevede în Art. (30): “ *Este necesar ca statele membre să asigure inventarierea instalațiilor de gestionare a deșeurilor închise, inclusiv a celor abandonate, situate pe teritoriul acestora, în scopul identificării acelor care cauzează impact negativ serios asupra mediului sau care riscă să devină, pe termen scurt sau mediu, o amenințare serioasă pentru sănătatea umană sau a mediului. Aceste inventare trebuie să constituie o bază corespunzătoare pentru un program adecvat de măsuri.*”

Problema resurselor secundare din România a fost abordată și de Prof. Nicolae Anastasiu, Membru Corespondent al Academiei Române, în 2015, când am început stagiul doctoral în lucrarea “*Deșeurile miniere și mineralele critice – un reziduu? Nu – o alternativă neglijată*” (2015, <https://www.researchgate.net/publication/280947001>;). În această lucrare se afirmă: “*UE ne vine în întâmpinare cu o mare provocare: în acord cu toate aceste deziderate, o cunoaștere detaliată a deșeurilor din industria extractivă, respectiv a iazurilor de decantare, care s-au ridicat în apropierea vechilor exploatare miniere sau a fostelor uzine de preparare, apare, astăzi, ca o necesitate și reprezintă o viitoare alternativă de natură să stimuleze investițiile în Carpați și să lanseze România ca un partener valoros în livrarea de noi tipuri de materii prime. Să profităm de fondurile europene care încurajează proiecte ce vor deschide calea alternativelor de care avem nevoie acum și în viitorul apropiat. Să le accesăm și să ne bucurăm de rezultatele scontate*”. În acest context, această teză se circumscrie unei

problematici importante care crează îngrijorări la nivelul UE, respectiv abordează problema **resursei secundare** pe care o reprezintă iazurile/haldele de deșeuri industriale din România din perspectiva managementului modern al acestora care se practică la nivel European, cunoscut sub denumirea ELFMM (*Enhanced LandFills Mining & Management*).

România, în calitate de stat membru al ONU și UE, și-a exprimat adevărată preocupare la cele 17 Obiective de Dezvoltare Durabilă ale Agendei 2030, adoptată prin Rezoluția Adunării Generale a ONU A/RES/70/2/. Pentru implementarea Agendei 2030 în România, Guvernul României, prin HG nr. 877/2018, a adoptat **Strategia Națională pentru Dezvoltarea Durabilă a României 2030, SNDDR2030** [28]. Departamentul pentru Dezvoltare Durabilă al guvernului României (<http://dezvoltaredurabila.gov.ro/>) este îndrituit să pună în aplicare SNDDR2030. Datele anterioare arată că România **nu își respecta multe dintre angajamentele asumate față de EU/CE privind gestionarea deșeurilor**, printre care și **obiectivul de închidere a depozitelor de deșeuri abandonate**. Surprinzător, SNDD 2030 **nu prevede nimic legat de utilizarea resurselor secundare** care se găsesc în cantități mai mult decât semnificative în România.

Cercetările bibliografice, dintre care un număr însemnat de lucrări sunt citate în teză, arată că multe țări din UE (Germania, Franța, Belgia, Norvegia, Polonia etc.) acordă o atenție sporită resurselor secundare, aplică și primesc finanțare pentru astfel de proiecte în care dezvoltă tehnologii și valorifică resursa secundară prin implementarea exclusivă a unui management ELFMM dedicat fiecărui depozit. Menționez că ELFMM are ca principale elemente **"modelul conceptual al sitului"** studiat și **"modelul distribuției resurselor în situl țintă"**. Aceleași cercetări bibliografice arată că nu există informații publicate care să demonstreze că în România există o organizație (institut de cercetare de profil, universitate, organizație privată, ONG etc.) care să aibă expertiză în managementul ELFMM (cunoștințe tehnice, experiență, infrastructura incipientă sau consolidată etc.). Astfel, pe lângă faptul că SNDD 2030 **nu prevede nimic legat de utilizarea resurselor secundare**, este și mai grav faptul că România **nu are**, cel puțin la nivelul de publicitate, **competența și nici voința** de a profita de oportunitatea oferită de previzionata criză a MPC. În acest context, tematica tezei se înscrie în direcția corectării unei atitudini regretabile, i.e. ignorarea valorificării resurselor secundare din România!

Se poate considera o contribuție majoră a acestei teze, **faptul că s-a inițiat problematica evaluării resursei secundare din România aplicând managementul ELFMM pentru valorificarea holistică a unei resurse secundare**. Acest fapt este dovedit prin conținutul tezei cât și prin includerea ECOMET-UPB în consorțiul HOVARED-2021 care a aplicat în competiția ERAMIN3-2021. (a se consulta site-ul www.eramin.eu). Practic, **obținerea de informații privind conținutul total de substanță exploatabilă/valorificabilă** în condiții economice, având asociată o incertitudine rezonabilă, **reprezintă elementul cheie** al investigării unui depozit de deșeuri. Acest fapt, este evident întrucât **decizia** de valorificare sau de amânare a valorificării până la un termen viitor când se vor crea condiții propice valorificării/tratării haldei respective depinde de valoarea resursei țintă (cantitate și preț per unitate/tona). În acest context, teza abordează în principal problematica obținerii **informațiilor primare privind conținutul total de substanță exploatabilă/valorificabilă** și estimarea incertitudinilor asociate măsurărilor prin eșantionare și sub-eșantionare eficientă. Așa cum s-a arătat anterior, această tematică este de actualitate, are caracter pro-activ pentru România în mai multe direcții i.e.:

- a) **științific**: dezvoltarea și implementarea celei mai importante componente necesare valorificării unei resurse secundare, respectiv metoda eficientă de a evalua conținuturile de analitici și a incertitudinilor asociate acestora;
- b) **economic**: implementarea politicii de economie circulară a UE în România
- c) **mediu**: reducerea poluării multiple cauzate de deșeurile extractive metalurgice (praf, drenaj acid, patrunderea levișurilor în apele de suprafață și subterane etc.) prin eradicarea unor depozite de deșeuri extractive metalurgice;

d) **agricol**: redare în circuitul natural al terenului ocupat de depozitele de deșuri istorice.

Din punct de vedere științific și tehnic, pentru a obține rezultate credibile, teza a abordat o metodologie de cercetare riguroasă la nivelul mijloacelor de care a dispus, respectiv s-a pus în primul rând problema situării la nivelul actual al domeniului i.e. situarea la nivelul frontului cunoașterii privind calificarea depozitelor de deșuri ca resurse secundare de materii prime, cu corolarul MPC. Aceasta rută impune în primul rând cunoaștere teoretică și în al doilea rând abordarea tehnică/ingineriască. Această abordare este recomandată de axioma "*Teoria ghidează, experimentul confirmă*". Astfel, modelarea și simularea esanționării este un demers de maximă importanță pentru cercetător pentru a cunoaște fenomenologia aferentă **și pentru a nu efectua experimente sortite din start eșecului**. Subsecvent, identificarea metodelor și tehnicilor eficiente și accesibile de caracterizare a deșurilor este al 2-lea factor esențial. Odată consolidat *know-how*-ul, programarea experimentului devine rațională, ceea ce s-a realizat corespunzător în teză.

Modelarea esanționării cu funcții de distribuții uniforme, normale (Gauss-Laplace) și combinate a fundamentat fenomenologia și efectele eterogenității constituționale și ale distribuției spațiale a analitului țintă în iaz. Astfel, în cazul unei concentrații de 1% a masei purtătoare de analit din iaz, esanționarea devine critică atunci când volumul esanționului scade iar variabilitatea distribuțională a masei purtătoare de analit este comparabilă cu incidența medie a analitului în iaz, ceea ce generează o incertitudine relativă standard foarte mare ~100%, care este inacceptabilă. În cazul în care concentrația reală a analitului este $\ll 1\%$ acuratețea esanționării este polarizată (bias) pozitiv ceea ce este un inconvenient întrucât măsurările de laborator supraestimează valoarea analitului din iaz. Totodată, în aceste cazuri incertitudinea extinsă depășește valoarea de 100%, ceea ce arată că esanționarea în astfel de cazuri este predispusă eșecului în sensul că esanționarea nu poate furniza date riguroase decât dacă se execută o esanționare specială.

Măsurarea umidității, a conținutului de masă organică și a conținutului echivalent de calcit din deșeurile extractive metalurgice este o necesitate pentru stabilirea parametrilor tehnologici de valorificare pirometalurgică a acestora. În teza se demonstrează că metoda LOI este eficientă pentru măsurarea conținuturilor de umiditate, masa organică și de calcit.

Metoda de Recuperare Marginală (MRM) este eficientă pentru asigurarea validității rezultatelor LOI. Rezultatele prezentate în teză demonstrează că LOI calibrat cu MRM oferă rezultate cu o acuratețe suficientă. De asemenea, calibrarea LOI prin MRM poate fi efectuată ca procedură de rutină în laboratoarele geotehnice și de caracterizare a deșurilor.

În cadrul cercetărilor pentru realizarea tezei nu s-a putut construi modelul resursei de depozitului din motive lesne de înțeles i.e. lipsa infrastructurii geofizice, a expertizei necesare cât și lipsa resursei financiare necesare. Din acest motiv, s-a dezvoltat un model de esanționare "low-cost" dar pertinent. Faptul că EURACHEM recomandă EEDR a fost o garanție în privința variantei alese. Însă EURACHEM nu furnizează baza teoretică a metodei ci "frânturi". Din acest motiv a fost necesar un studiu elaborat pentru dezvoltarea bazei teoretice a MEDRR utilizând modelul EURACHEM (ed. 2019). Studiul s-a efectuat în amănunt pentru a justifica exactitatea fiecărei etape de calcul. Subsecvent, s-a implementat algoritmul de calcul în Excel aferent MEEDR și s-a validat exactitatea acestuia prin intercomparare cu datele publicate de EURACHEM și NORDTEST. În teză sunt furnizate date care atestă că metoda EEDR și algoritmul au fost corect implementate.

Nucleul tezei îl constituie subcapitolul 5.4. în care este prezentată aplicarea metodei EEDR la depozitul/iazul de deșuri extractive metalurgice Teliuc 2 rezultat din prelucrarea prin flotație a minereului de fier. EEDR se aplică în mod direct rezultatelor încercărilor XRFS și LOI. Însa pentru a avea o imagine completă asupra stării deșeurii (granulație, morfologie, dispersie spațială a analitilor, intricare granulară și mineralogică etc.) s-au efectuat investigații MO, SEM-EDS, și XRD.

Cercetarile aferente subcapitolului 5.4 permit formularea urmatoarelor concluzii:

a) Metoda EEDR dezvoltata in aceasta teza este eficace, relativ ieftină și poate fi utilizata in mod eficient pentru faza primara de analiza a potentialului unui depozit de deșuri pentru a fi calificat ca resursa secundara de materii prime;

b) Pentru etapa subsecventă de rafinare a exactitatii datelor obtinute în faza primara se impune o imbunatatire a acestei metode, eventual cu largirea gamei analitice, respectiv apelarea la metode analitice AAS, ICP, analize XRD Rietveld, analize mineralogice combinate etc.

În ceea ce priveste calificarea iazului investigat, se constată ca acesta contine SiO_2 ca faza majoritară cu o concentratie de $\cong 53\%$ și $U_R(95\%) \cong 10\%$ datorata in special variabilitatii la nivel de iaz/depozit. Continutul de Fe_2O_3 , care estimeaza continutul de Fe, este de $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cong 16\%$ și $U_R(95\%) \cong 33\%$, cauzata de variabilitatea distributională la nivel de iaz/depozit. Continutul de calciu este estimat prin intermediul CaO in cazul analizelor XRFS și prin continutul de calcit in cazul măsurarilor LOI. Datele XRFS și LOI sunt compatibile și atesta un continut de calcit de circa 9% cu o incertitudine relativa estinsa de circa 30% ceea ce este rezonabil la scara de iaz. Continutul de Mg in halda este mare in raport cu datele din literatura de specialitate i.e. 9,8% vs 0,1 %. De asemenea, continutul de Al_2O_3 este de circa 2 ori mai mic in raport cu valoarea raportata in aceeasi publicatie i.e. 3,1 v.s. 7,42%. Aceste aspecte atesta specificitate acestui dese. In deseul investigat sunt prezente la nivel de urme multe elemente din lista de MPC 2020 precum: Mg, V, Ni, Co, Ga, Nb, P, Sc, Ti, Ta, W, Sr etc. In teză sunt analizate datele privind elementele Sr și Y. De asemenea, s-au analizat și datele aferente Ba.

La nivelul problematicii valorificarii resurselor secundare din Romania se pot formula urmatoarele concluzii de ansamblu:

- **Romania are o oportunitate istorica**, oferita de problema rezilienței UE privind asigurarea provizionarii cu MPC, de a promova proiecte care sa exploreze existenta MPC in iazuri și halde, care sa serveasca totodata la rezolvarea problemelor de mediu prin eradicarea unora dintre haldele/iazurile extractive metalurgice istorice prin utilizarea de fonduri Europene.
- Din păcate la nivelul decizional al României **nu se acordă atenția cuvenită problemei resursei secundare** din Romania, cu corolarul eradicarii poluarii istorice
- Aplicarea integrala și corectă a algoritmului ELFMM, așa cum este descris în teză, este singura modalitate de a obtine datele și informația pertinenta care sa fundamenteze raspunsurile la intrebarile *oamenilor de afacere* care promoveaza business-uri specifice valorizării deșeurilor metalurgice.

In subcapitolul 5.5. este prezenata contributia adusa la caracterizarea unor deșuri care au fost supuse unor tratamente aluminotermice cat și la caracterizarea produsilor de reactie rezultati. Rezultatele arata ca alumintermia este o tehnologie emergentă care are potential crescut atat de valorificare materiala cat și energetica a deseurilor metalurgice granulare. In articolul publicat [198] se demonstreaza ca valorificarea deseurilor extractive metalurgice și eradicarea poluarii istorice cauzate de haldarea acestora depind în mod critic de caracterizarea adecvata a deseurilor țintă.

6.2. CONTRIBUȚII PERSONALE

Alegerea unei teme provocatoare i.e. de a stabili o modalitate moderna de valorificare a resursei secundare din Romania in contextul cerințelor specifice Economiei Circulare este o contributie întrucât vine sa acopere o nișă cu potențial semnificativ economic, de mediu și social. La momentul stabilirii teme tezei nu se cunoastea o alta teza cu tematica similara realizata in Romania, cel puțin la nivelul cercetarii bibliografice efectuate.

Punerea bazelor managementului comprehensiv al depozitelor de deseuri extractive istorice (ELFMM), care produc poluarea tuturor factorilor de mediu și disconfort al populatiei din arealul respectiv, este o contributie importanta atat ca instrument de abordare a deseurilor respective cat și din punct de vedere stiintific. Valorificarea acestei achizitii se poate face prin

fundamentarea unor proiecte de cercetare-dezvoltare cat si prin publicarea, in viitorul cel mai apropiat, al unei lucrari de specialitate (carte, manual).

Documentarea tezei pentru argumentarea opțiunilor științifice și experimentale este originala în sensul că recurge și îmbină aspecte științifice cu aspecte legislative și aspecte ale politicii guvernamentale care privesc resursele secundare din România. **Scoaterea în evidență a importanței acestei resurse**, inclusiv prin reliefați opiniilor altor specialiști români, în contrast cu tendințele oficiale reprezintă un act de probitate profesională reliefat în teză.

Studiile și experimentările aferente realizării tezei sunt originale, în sensul în care autorul a proiectat, sub îndrumarea coordonatorului de doctorat, necesarul de măsurări și a analizat rezultatele prin prisma scopurilor urmărite de teză.

Aspectele teoretice ale **modelării și simulării cu funcții ale densitatilor de distribuții de probabilitate de tip uniformă și normale trunchiate sunt originale**, nu sunt publicate din lipsa de timp, întrucât validarea lor s-a făcut recent. Astfel, s-au realizat 3 variante de modelare și simulare:

- ✓ Modelarea distribuției concentrației critice cu distribuții uniforme în cazul eșantionării incrementale;
- ✓ Modelarea eșantionării cu distribuție normală trunchiată a masei eșantionate și distribuție uniformă critică a masei purtătoare de analit;
- ✓ Modelarea eșantionării cu distribuții normale trunchiate ale masei eșantionate și a masei purtătoare de analit încorporate în eșantion.

În fiecare caz în parte s-au stabilit expresiile teoretice ale măsuranzilor (expectanța) și ale dispersiilor acestora (varianța) și s-au efectuat simulări pentru concentrații ale analiților de la valori descrescătoare de 10% până la valori de ordinul ppm.

Prin modelare și simulare s-au stabilit cu exactitate efectele concentrațiilor analiților și ale dispersiilor spațiale ale analitului țintă asupra valorilor obținabile prin eșantionare. Toate expresiile matematice sunt deduse integral a.î. să nu existe dubiu privind exactitatea lor dar și pentru înțelegerea profundă a artefactelor eșantionării care pot fi relevate prin simulare.

S-a arătat că la concentrații de ordinul zecilor de ppm dispersia relativă sau coeficientul de variație al măsurandului depășește ușor 50% și atinge valori de peste 100% în cazul unei eterogenități spațiale semnificative.

Ca rezultat deosebit al simulării se remarcă faptul că **întotdeauna trebuie aplicată o pre-eșantionare conform &5.4 din teza și dacă se observă o concentrație de sub 1% a analitului tinta atunci se impune o proiectare specială a eșantionării** subsecvente pentru a stabili resursa de analit din iaz/haldă cu o incertitudine adecvată.

Rezultatele modelărilor și simulărilor prezentate în teza reprezintă doar o parte (aproximativ 40%) dintre modelările și simulările efectuate în domeniul eșantionării. Întrucât toate expresiile matematice utilizate au fost deduse **in integrum** considerăm că acestea pot fi integrate, de asemenea, într-o lucrare care se va publica în viitorul apropiat întrucât în literatura de specialitate din România nu există o astfel de lucrare.

Metoda MRM, din documentele EURACHEM, este destinată în special metodelor spectrometrice AAS, ICP, GDS etc. **Translatarea ei la încercarea LOI este o contribuție foarte importantă relevată în teză** [201]. Importanța deosebită a MRM-LOI constă în:

- ✓ Asigură calibrarea eficientă și cu exactitate adecvată a încercării LOI
- ✓ Evită cheltuieli majore prin utilizarea unui surogat ieftin ca material de referință
- ✓ Suplineste lipsele MRC-urilor care nu sunt disponibile la nivel comercial

Metoda a fost diseminată în cadrul conferinței ROMAT 2020 și este în curs de publicare în revista University POLITEHNICA of Bucharest Scientific Bulletin, Serie B.

Adecvarea metodei EEDR la eșantionarea depozitelor de deșuri extractive metalurgice este realizarea majoră a tezei în sensul în care metodele dezvoltate de corifeii eșantionării, precum P. Guy, P. Minkinen și S. Ebensen, nu au fost aplicate la deșuri

Contribuții privind evaluarea resurselor secundare din depozitele de deșuri extractive metalurgice, în contextul economiei circulare

pulverulente intricate cu eterogeneități constituționale care nu pot fi cuantificate. În acest context, *dezvoltarea teoretică a EEDR este o soluție salvatoare complet originală intrucat nu a mai fost aplicată la astfel de deșuri*. De asemenea, *dezvoltarea algoritmului de calcul în Excel, maneabil și robust*, reprezintă o contribuție majoră la operaționalizarea acestei metode. Implementarea metodei EEDR la depozitul de deșuri extractive metalurgice Teliuc 2 și obținerea unei caracterizări pertinente a acestuia utilizând un buget de metode judicioasă construit este o realizare deosebită, respectiv un *”breakthrough”* în domeniu dar mai ales la nivelul României, unde, prin aceasta, s-au pus bazele caracterizării potențialului unor depozite de deșuri istorice abandonate în vederea transformării lor temporare în resursa secundară, urmata de reabilitarea siturilor și redarea terenurilor ocupate de acestea în circuitul lor natural.

Conceptul tezei și acumulările din perioada de cercetare aferente tezei au contribuit la fundamentarea deciziei ECOMET-UPB de a iniția un *demers de constituire a unui consorțiu de implementare a ELFMM cu fonduri UE nerambursabile în cadrul proiectului HOVARED*, respectiv:

E R A • M I N 2
RESEARCH & INNOVATION PROGRAMME ON RAW MATERIALS
TO FOSTER CIRCULAR ECONOMY

PROJECT: HoVaReD

Date: 31.03.2021

PREPROPOSAL

ID: 160

PROJECT TITLE

Holistic Approach for Valorisation and Rehabilitation of the Metallurgical and Extractive Waste Deposits

TOPIC

Topic 1: Supply of raw materials from exploration to mining

SUBTOPICS

Sub-Topic 1.1: Exploration, Sub-Topic 3.2: Increase resource efficiency through recycling of residues or remanufacturing of used products and components, Sub-Topic 5.1: New business models (implementing circular economy aspects), Sub-Topic 5.2: Improvement of methods or data for environmental impact assessment, Sub-Topic 5.4: Health safety issues

PROJECT DURATION

24 Months (05 / 2022 to 04 / 2024)

TOTAL REQUESTED FUNDING

1546850 €

TOTAL COSTS

1815438 €

Propunerea de proiect HOVARED a reunit 13 parteneri din 6 țări care au aderat la tema valorificării resurselor secundare din țările lor utilizând managementul ELFMM și fiind de acord să împartă *know-how*-ul lor la nivelul consorțiului. Astfel, prin această propunere se poate considera că atât tema ca atare cât și rezultatele obținute pe parcursul stagiului doctoral au fost validate la nivel internațional, cu toate că proiectul nu s-a calificat pentru finanțare.

Contribuții privind evaluarea resurselor secundare din depozitele de deșuri extractive metalurgice, în contextul economiei circulare

Own contribution and requested funding									
Organisation name	Personnel	Travel	Consumables / Equipment	Subcontracts	Other	Overhead	Requested Funding	Total Own Contribution	Total Costs
SPAQUE	294000	8000	6040	87200	35000	30804	322731	138313	461044
University Politehnica of Bucharest	72000	6000	4500	16800	3500	17200	120000	0	120000
Geological Institute of Romania	48000	6000	9000	0	4500	12500	80000	0	80000
University of Bielsko-Biala	35166	44077	128926	7713	0	52042	267924	0	267924
ICAMCYL	67050	2000	500	15000	0	10432	94982	0	94982
Faculty of Science, Charles University	17000	10000	6000	10000	4000	9240	47803	8437	56240
GEOMIN s.r.o.	28000	5000	5000	10000	0	9495	35933	21562	57495
G IMPULS Praha spol. s r.o.	22000	4000	2000	0	0	7000	24500	10500	35000
Miroslav Karas - Destro	8000	2000	0	0	27000	4625	26014	15611	41625
ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY	40252	8334	10250	2000	1866	21000	83702	0	83702
Central Mining Institute	156517	5510	1102	0	0	40782	203911	0	203911
Centro Tecnológico del Mármol, Piedra y Materiales	46830	3000	110050	0	0	16958	130008	46830	176838
Blomatex	39699	8264	61379	0	0	27335	109342	27335	136677
TOTAL	874514	112185	344747	148713	75866	259413	1546850	268588	1815438

Teza a produs know-how pentru valorificarii resursei secundare din Romania in contextul economiei circulare si l-a validat prin experimentari pertinente. Amplasarea know-how-ului aferent tezei trebuie evaluat si prin prisma resurselor materiale și infrastructura alocate tezei.

6.3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Metoda EEDR se poate utiliza pentru alte aplicații diferite din domeniul științei materialelor. Astfel, dacă se produce un material îmbunătățit sau nou, o acoperire, un produs nou etc., se poate utiliza EEDR pentru validarea calitatii materialului, a produsului dar mai ales a stabilității procesului, în sensul că ar trebui produse cel puțin 100 de epruvete (piese demonstrative) din care să se eșantionează sistematic-aleator 10 epruvete. Dacă e posibil fiecare epruvetă se divide în două părți. Fiecare sub-eșantion se măsoară de 2 ori în condiții de repetabilitate sau reproductibilitate strictă iar rezultatele sunt supuse analizei ANOVA. Valorile medii obținute vor fi judecate prin prisma incertitudinii asociate la nivel de omogenitate internă (U_{RSP}) i.e. la nivelul sub-probelor ceea ce reflectă omogenitate intrinsecă a materialului (pieselor) și la nivel de stabilitate a procesului tehnologic estimată prin intermediul incertitudinii de eșantionare $U_{RE}(95\%)$. Dacă U_{RSP} sau $U_{RE}(95\%)$ depășesc valorile minime acceptate, de ex. $U_{RSP}=3\%$, $U_{RE}(95\%)=10\%$ atunci calitatea materialului, produsului etc., nu este conformă. ***În niciun caz nu se poate vorbi despre un produs nou (material) sau proces tehnologic nou sau îmbunătățit fără a fi validat, utilizând o procedură statistică cel puțin minimală precum EEDR care se bazează pe analiza ANOVA în două trepte.***

Achizițiile teoretice și experimentale aferente tezei reprezintă un nucleu germinativ care are nevoie de dezvoltări ulterioare în următoarele direcții:

- Integrarea metodelor și tehnicilor de investigare geofizică a depozitelor de deșuri (ERT, GPR etc.) pentru a furniza datele necesare construirii modelului conceptual al sitului;
- Completarea expertizei necesare proiectării eșantionării ”țintite” a sitului;
- Prelevarea în profunzime a depozitelor prin mijloace geofizice consacrate;
- Dezvoltarea unei teorii avansate pentru metoda EEDR cu un număr mai mare de probe prelevate care să fie adaptabile la volumul sitului i.e. în funcție de variabilitatea masurandului să se poată estima pertinent dimensiunea unității caroiajului de eșantionare;

Este necesar obținerea finanțării unui proiect pe această temă care să permită constituirea unei infrastructuri consolidate care să poată permite investigarea geofizică și

analitica a unui site cu costuri rezonabile. Task-ul definitoriu al proiectului ar fi crearea competenței și infrastructurii necesare **realizării modelului distribuției resurselor** în situl investigat în care valorile conținuturilor să aibe incertitudini cat mai mici.

O direcție de consolidare a tematicii este constituirea la nivel național a unui grup de specialiști care, în funcție de modelul resurselor din sit, să poată proiecta modalitățile (tehnologii, procese integrate etc) de valorificare a resurselor și de reabilitare a sitului. De asemenea, acest colectiv ar trebui să elaboreze studiul de fezabilitate astfel încât să ofere potențialilor investitori informația relevantă de natură economică și de mediu.

Se va urmări dezvoltarea tematicii tezei prin publicații derivate din ”materialul tezei” astfel încât să se creeze o vizibilitate a grupului de lucru pe această temă, care să constituie la UPB și care să favorizeze accesarea în proiecte europene precum cel menționat anterior.

O altă cale de dezvoltare este constituirea unui consorțiu la nivel național în vederea exploatării nisei ”**resurse secundare**” din România prin proiecte de cercetare naționale și Europene. În această direcție s-a constituit un prim nucleu format din UPB și IGR conform acordului de colaborare nr. 14020 din 04.08. 2021

Practica arată că în anumite domenii se execută estimarea neomogeneității loturilor (ex. recepția încărcăturilor vrac de cereale din nave, controlul conținuturilor de substanțe active din pilule, controlul concentrațiilor de analiti din minereuri livrate vrac etc.). De asemenea, Direcțiile de Sănătate Publică și Direcțiile Sanitar Veterinare și pentru Siguranța Alimentelor se confruntă cu problema esanționării și au nevoie de specialiști bine pregătiți. Toate aceste argumente susțin necesitatea tratării esanționării în învățământul superior tehnic.

Consider că domeniul valorificării resurselor secundare cu corolarul ei principal-esanționarea se va dezvolta și în România datorită aspectelor de necesitate ale acestuia, indiferent de condițiile sociale și politice, care pot să întârzie procesul de dezvoltare al domeniului dar nu să îl blocheze pe termen lung!

Articole publicate în reviste cotate/indexate ISI Thomson Reuters

1. C. Ungureanu, A. Priceputu, G. Nguyen, I. Pencea, R.N. Turcu, A. C. Popescu-Arges, Hybrid OLS for uncertainties estimation in direct shear testing, Measurement, **2021**, 110018 available at : <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110018>
 2. A.C. Popescu-Arges, R.N. Turcu, C. Ungureanu, A. Priceputu, I. Pencea, F. Niculescu, A.-L. Timiș, Validation of the LOI results obtained on particulate waste through Marginal Recovery and XRFS methods, UPB Scientific Bulletin-*in press*, **2021**
 3. A.C. Popescu-Arges, M. Mihaly, I. Pencea, R.N. Turcu, M. Branzei, M.O. Cojocaru, A.C. Berbecaru, T.A. Coman, S.R. Milasan, C. Predescu, Complex characterization of the metallurgical solid wastes for aluminothermic 4R approach, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, Vol. 83, Issue 2, Pages 291 – 302, **2021**, , WOS:000661663200025
 4. R.N. Turcu, I. Pencea, M. Branzei, V. Manoliu, A. Stefan, A.C. Popescu-Arges, M. Ioan, I.V. Calota, A new approach for quantifying thermal barrier effect. Case study: Re_20 enamel, INCAS Bulletin, Volume 12, Issue 4, Pages 183 – 194, **2020**
 5. Pencea Ion; Branzei Mihai; Cojocaru Mihai Ovidiu; Turcu Ramona Nicoleta; Predescu Cristian; Berbecaru Andrei; **Arges Alina Popescu**; Comanescu, Brindus, A New Robust Top-Down Method for Measurement Uncertainty Estimation of the ED(P)-XRFS Outcomes Carried on a Fluorescence Glass, REVISTA DE CHIMIE Vol:69, Issue: 9, Pages 2487-2493, Sept. **2018**, Factor Impact : 1.412, WOS:000449628400038, ISSN: 0034-7752, Q3.
 6. R.N. Turcu, I. Pencea, G. Chisuiu, V. Manoliu, M. Botan, M. Branzei, F. Niculescu, , A.C. Popescu-Arges, M. Ioan, C.E. Sfat, Roughness and wear resistance modifications induced by cyclic high temperature shocks upon a micro-composite refractory enamel, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, Vol. 82, Iss. 4, pp. 223 – 234, **2020** Accession Number: WOS:000610101300019, ISSN: 1454-2331
- Lucrări prezentate la Conferințe Științifice**

ROMAT, November 26-27, 2020, Bucharest, Romania

P25. I. Pencea, C. Ungureanu, A. Priceputu, R. N. Turcu, A. Berbecaru, C. Predescu, A. C. Popescu-Arges, **COMPARATIVE STUDY REGARDING THE EXACTNESS OF THE LOI, XRD AND XRFS METHODS FOR THE MEASUREMENT OF THE SOIL-CARBONATE CONTENT**

P31. M. Branzei, M. Mihaly, S. Niculescu, T. A. Coman, A. C. Popescu Arges, R. N. Turcu, M. O. Cojocaru, I. Pencea, M. Ion, **A NEW APPROACH FOR HEAT YIELD MEASUREMENT OF THE ALUMINOTHERMIC TESTS CARRIED ON IRON BEARING POWDERED WASTES**

11.00-11.10 Oral Presentation O.IV.5.

M. Mihaly, R.N. Turcu, I. Pencea, M.O. Cojocaru, M. Branzei, T.A. Coman, C. Predescu, A. Berbecaru, A.C. Popescu-Arges, A.D. Stoian, **COMPLEX CHARACTERISATION OF THE METALLURGICAL SOLID WASTES FOR ALUMINOTHERMIC RECOVERING TECHNOLOGY**

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] ***, Brussels, 2.12.2015 COM(2015) 614 final Communication From The Commission To The European Parliament, the Council, The European Economic and Social Committee and the Committee Of The Regions Closing the loop – an EU action plan for the Circular Economy,
- [2] ***, <https://www.eurofer.eu/assets/Uploads/circular-econ-white.png> 09.11.2020/18,48h
- [3] ***, <https://www.interregeurope.eu/plasteco/news/news-article/8056/new-circular-economy-action-plan/> accessed on 14.11.202/ 10.00h
- [4] ***, <https://e-circular.org/info-mediu/2143/> 25.04.2021, 10.15AP
- [5] A. Berbecaru, A. Predescu, G. Coman, C. Pantelimon, C. Dragan, C. Gradinaru, C. Predescu, A. Nicolae, Ramuri Științifice de Dezvoltare Durabilă-Sustenabilă în Metalurgie, Ed. Printech, 2018, ASBN 973-606-23-0847-6, pp. 9-18
- [7] ***, Comunicarea COM (2020) 474 final
- [10] G.A. Blengini; F. Mathieux; L. Mancini; M. Nyberg; H.M. Viegas (Editors); J. Salminen; E. Garbarino; G. Orveillon; H. Saveyn; V. Mateos Aquilino; T. Llorens González; F. García Polonio; L. Horckmans; P. D'Hugues; E. Balomenos; G. Dino; M. de la Feld; F. Máday; J. Földessy; G. Mucsi; I. Gombkötő, I. Calleja, Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills: State of play on existing practices Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2019, ISBN 978-92-76-08568-3, doi:10.2760/600775, JRC116131
- [13] M.M.D.D. , Report on the results of technical inspections and control at tailings ponds in the mining industry, nr. 111509/22.06.2007
- [16] D. Vollprecht, L. Machiels, P.T. Jones, The EU Training Network for Resource Recovery through Enhanced Landfill Mining—A Review, in Processes **Vol.9**, 2021, 394.
- [17] G. A. Dino, R. L. Perotti, W. Alberto, H. Sarkka, F. Coulon, S. Wagland, Z. Griffiths, F. Rodeghiero, “Landfill mining from extractive waste facilities: the importance of a correct site characterization and evaluation of the potentialities. A case study from Italy”, Resources Policy, Elsevier 2018, **vol. 59(C)**, pages 50-61;
- [18] P.T. Jones, D. Geysen, Y. Tielemans, S. Van Passel, Y. Pontikes, B. Blanpain, M. Quaghebeur, N. Hoekstra, “Enhanced Landfill Mining in view of multiple resource recovery: a critical review”, in Journal of Cleaner Production, **Vol. 55**, 2013, pp.45-55
- [20] S. Celac, A. Vlădineanu, Strategia națională pentru dezvoltarea durabilă a României 2030, Ed. Paideia, București, 2018, pp. 77-83.
- [28]***, REGULAMENTUL (UE) NR. 333/2011 AL CONSILIULUI din 31 martie 2011 de stabilire a criteriilor de determinare a condițiilor în care anumite tipuri de deșuri metalice nu mai constituie deșuri în temeiul Directivei 2008/98/CE a Parlamentului European și a Consiliului, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0333&rid=1>, accesa la data de 12,02,2021 h21,36
- [39] M. Zlagnean, I. Vasile, C. Vasile, N. Tomus, D. Georgescu, 1994b, ”Extraction of the concentrates of molybdenite and monazite from Jolotca ore” ICPMRR. Bucuresti. Romania, in [Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, Rome, Italy, July, 23-27, 2000, pp C10-5-10](#)
- [40] R. Fechet , M. Zlagnean , A. Moanta , L. Ciobanu, Mining wastes - sampling, processing and using in manufacture portland cement, 2010, <https://www.researchgate.net/publication/282185479>
- [41] M. Zlagnean, N. Cristea, R. Fechet, Processing eco-technologies of materials from dumps and tailing ponds (“Ecotehnologii de procesare a materialelor din halde și iazuri de decantare”), Editura Focus – Petrosani, acreditata CNCIS, 2010.
- [42] ***, Hotărârea nr. 870/2013 privind aprobarea Strategiei naționale de gestionare a deșeurilor 2014-2020, Publicat in Monitorul Oficial, Partea I nr. 750 din 04/12/2013 Intrare in vigoare: 01/01/2014.
- [43]***, Planul National de Gestionare a Deseurilor, aprobat prin HG nr. 942/20.12.2017, Monitorul Oficial al României, Partea I, nr. 11 bis, http://www.mmediu.ro/app/webroot/uploads/files/2018-01-10_MO_11_bis.pdf , accesat in data 19.06.2021 10.40 AM.
- [47] P. T. Jones, D. Geysen, A. Rossy, K. Bienge, „Enhanced Landfill Mining (ELFM) and Enhanced WasteManagement (EWM): essential components for the transition to Sustainable Materials Management (SMM)”, in proceedings of the 5th EWM-ELFM , Bruxeles, 26feb, 2020, <https://www.academia.edu/26754335/> accessed on 03,03,2021, 8,23 AM
- [48] D. Geysen, P.T. Jones, K. Van Acker, S. Van Passel, M. Craps, J. Eyckmans, K. Vrancken, B. Laenen, P. Laever, ”Enhanced landfill mining - A future perspective for landfilling” , available at at: <https://www.researchgate.net/publication/254434664>, accessed on 23Mrch 2021, 20,56h

Contribuții privind evaluarea resurselor secundare din depozitele de deșuri extractive metalurgice, în contextul economiei circulare

- [49] ***, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Management of Waste from Extractive Industries, in accordance with Directive 2006/21/EC; EUR 28963 EN; Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018
- [50] ***, EUROPA 2020, O strategie europeană pentru o creștere inteligentă, ecologică și favorabilă incluziunii, COM(2010) 2020 final, https://www.mae.ro/sites/default/files/file/Europa2021/Strategia_Europa_2020.pdf
- [52] ***, "European Commission, Critical materials for strategic technologies and sectors in the EU - a foresight study, 2020", The reuse policy of European Commission documents is regulated by Decision 2011/833/EU (OJ L 330, 14.12.2011, p. 39), <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/42881>
- [56] ***, <https://www.nato.int/docu/review/Topics/RO/Rare-Earth.htm>, accessed on 23.01.2021, h 21.36
- [59] ***, <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2020/07/21/european-council-conclusions-17-21-july-2020/>, European Council conclusions, 17-21 July 2020, On 21 July 2020, the European Council adopted conclusions on the recovery plan and multiannual financial framework for 2021-2027, accessed on 17.01.2021, h 22.13
- [70] E. Matinde ; G.S. Simate ; S. Ndlovu , "Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices", in J. S. Afr. Inst. Min. Metall., vol. 118, n.8, 2018, Johannesburg Aug., <http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5>
- [74] D.K. Nordstrom, R.J. Bowell, K.M. Campbell, C.N. Alpers, "Challenges in recovering resources from acid mine drainage", in Proceeding"IMWA 2017 – Mine Water & Circular Economy", Vol.2, Lappeenranta, Finland 2017, pag. 1138-1146
- [75] Bian, Z., Miao, X., Lei, S., Chen, S., Wang, W., S. Struthers „The challenges of recycling mining and mineral processing wastes”, in *Science*, vol. 337, no. 6095, 2012, pp. 702-703.
- [78] ***, <https://rmis.jrc.ec.europa.eu/?page=crm-list-2020-e294f6>, acc 04.04.2021 69,11 AM
- [104] D.Ș. Vereș, "A comparative study between loss on ignition and total carbon analysis in minerogenic sediments", in *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia*, XLVII, 1, 2002, pp. 171-182.
- [114] S. Yang, "Influence of heating on the weight loss and mineral phase in MSWI ash: LOI of incineration", in *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 61, Iss.1, 2017, pp.012079.
- [117] ***, "Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples", Environmental Protection Agency, (EPA), USA, EPA/600/R-03/027 November 2003, p.65.
- [125] M.H. Ramsey, S.L.R. Ellison, P.Roston, Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. Second Edition, Eurachem (2019).
- [127] M. H. Ramsey, S. L. R. Ellison (eds.) Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches, Eurachem (2007).
- [129] Pencea Ion; Branzei Mihai; Cojocaru Mihai Ovidiu; Turcu Ramona Nicoleta; Predescu Cristian; Berbecaru Andrei; Arges Alina Popescu; Comanescu, Brindus, A New Robust Top-Down Method for Measurement Uncertainty Estimation of the ED (P) - XRFS Outcomes Carried on a Fluorescence Glass, *REVISTA DE CHIMIE* Vol:69, Issue: 9, Pages 2487-2493, Sept. 2018, Factor Impact : 1.412, WOS:000449628400038, ISSN: 0034-7752, Q3
- [130] C. Ungureanu, A. Priceputu, G. Nguyen, I. Pencea, R.N. Turcu, A. C. Popescu-Arges, Hybrid OLS for uncertainties estimation in direct shear testing, *Measurement*, In Press, *Journal Pre-proof*, 19 August 2021, 110018 available at : <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110018>
- [131] R.N. Turcu, I. Pencea, G. Chisuiu, V. Manoliu, M. Botan, M. Branzei, F. Niculescu, , A.C. **Popescu-Arges**, M. Ioan, C.E. Sfat, Roughness and wear resistance modifications induced by cyclic high temperature shocks upon a micro-composite refractory enamel, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, Vol. 82, Iss. 4, pp. 223 – 234, **2020**
- [141] I. Pencea* 1 , C. Ungureanu 2 , A. Priceputu 3 , Ramona Nicoleta Turcu 1 , A. Berbecaru 1 , C.Predescu 1 , Alina-Cristina Popescu-Argeș, Comparative study regarding the exactness of the LOI, XRD and XRFS methods for the measurement of the soil-carbonate content, *RoMat*, 2020
- [142] C. Grøn, J. B. Hansen, B. Magnusson, A Nordbotten, M. Krysell, K. J. Andersen, U. Lund, Uncertainty from sampling. A Nordtest Handbook for Sampling Planners on Sampling Quality Assurance and Uncertainty Estimation, 2007.
- [143] M. Thompson, R. J. Howarth, Duplicate analysis in geochemical practice. Part I. Theoretical approach and estimation of analytical reproducibility, *The Analyst* 101, 2006.
- [144] J.A. Lyn, M.H.Ramsey, D.S.Coad, A.P.Damant, R. Wood, K.A.Boon., The duplicate method of uncertainty estimation: Are eight targets enough?, *The Analyst* 132 (11):1147-52, 2007.

Contribuții privind evaluarea resurselor secundare din depozitele de deșuri extractive metalurgice, în contextul economiei circulare

- [154] *M. Thompson, S. L. R. Ellison, A. Fajgelj, P. Willetts, R. Wood*, Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement, (Technical Report), EURACHEM Guide, 1998, www.Eurachem.com accessed on 01.05.2021, 18.03h
- [155] *M. Thompson, Stephen L. R. Ellison, A. Fajgelj, P. Willetts, R. Wood*, Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurement, IUPAC, Pure Appl. Chem. 71, 337–348, 1999
- [159]***, Project 31-011/2007 (CNMP) – Romania, Eco-Tehnologii De Reabilitare Si Reconstructie Ecologica A Perimetrelor Miniere Afectate De Poluarea Iazurilor De Decantare, Contractor: Institutul National De Cercetare-Dezvoltare Pentru Metale Si Resurse Radioactive – Bucuresti, <https://sites.google.com/site/ecotailing/> accessed on 12.06.2021, 8.36PM
- [163] *C. Flanagan, B.M. Grail, D.B. Johnson*, New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings, Minerals Engineering, **vol. 106**, 2017, pp. 71-78.
- [164] *M. Nicolae, I. Melinte, E. Matei, M. Sohaciu, A. Nicolae*, Proceduri de analiză în managementul ecometalurgic, Ed. Fair. Partners, București, pp.23, 2002.
- [165]***, ziarul Adevărul din 19.09.2017
- [166] *N. Mehta, G. Antonella Dino, I. Passarella, F. Ajmone-Marsan, P. Rossetti, D. Antonio De Luca*, Assessment of the Possible Reuse of Extractive Waste Coming from Abandoned Mine Sites: Case Study in Gorno, Italy, Sustainability, **Vol. 12**, Iss.6, 2471, 2020, pp.1-22.
- [167] *Pedro Martínez-Pagán, Ángel Faz Cano, Enrique Aracil and Joselito M. Arocena*, Electrical Resistivity Imaging Revealed the Spatial Properties of Mine, Tailing Ponds in the Sierra Minera of Southeast Spain, June 2009, Volume 14, Issue 2, 2009, p.63.
- [168] *T. Magiera, B. Żogała, M. Szuszkiewicz, J. Pierwola, M.M. Szuszkiewicz*, Combination of different geophysical techniques for the location of historical waste in the Izery Mountains (SW Poland), Sci. Total Environ., **Vol 682**, 2019, pp. 226–238.
- [170] Brantax SRL, e-mail:office@brantax.com, Telefon: +4021 456 00 17
Intrarea Aniversarii, nr. 41, Et. 3, Cam. 504, Sector 3, Cod postal 031463, Bucuresti, Romania, www.brantax.ro.
- [171] *Chao Li, Henghu Suna, Jing Baic, Longtu Li*, Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings, Part 1. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting, Journal of Hazardous Materials, **174**, 2010, pp. 71–77.
- [172] *Chang Tang, Keqing Li, Wen Ni, Duncheng Fan*, Technical Note Recovering Iron from Iron Ore Tailings and Preparing Concrete Composite Admixtures Minerals 2019, **9**, 232.
- [183] *C. Perrine, R. Jerome, B. Valerie, O. Luca, H. Jean-Louis, P. Olivier, D. Jeremie, B. Jean-Yves* (2006), “Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach”, Journal of Hazardous Materials, pp.1-6.
- [184] *M. Branzei, I. Pencea, C. E. Sfat, A. A. Matei, R.N. Turcu, M.O. Cojocaru*, Combined ED(P)-XRFS and WAXD analyses of the metallurgical wastes (2015), in Proceedings of the 7th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 10-15 May 2015, Gold Sand, Bulgaria.
- [186] *M. O. Cojocaru, M. Branzei, T. Coman*, Thermodynamics of iron metallurgy, Advanced Materials Research, **Vol. 1114**, pp 112-117 Trans Tech Publications, Switzerland, 2015
- [194] *D. A. Iluțiu - Varvara, C.M. Mârza, F.V. Domnița, I.M. Sas-Boca, M., Tintelecan*, “An assessment of the Metallic Iron Content from Metallurgical Wastes - Essential Factor for Sustainable Development in the Steelmaking Industry”. Procedia Engineering, **vol. 181**, 2017, p. 357-362.
- [195] *D. A. Iluțiu - Varvara, C. Aciu, E.M. Pică, C. Sava*, Research on Chemical Characterization of the Oily Mill Scale for Natural Resources Conservation. Procedia Engineering, **vol. 181**, 2017, p. 439-443.
- [197] *Branzei M, Cojocaru M.O., Coman T.A., Vascan O.*, A Model of Optimization and Control the Thermite Kit for Aluminothermic Welding, Solid State Phenomena, **254**, 2016, pp. 83-90.
- [198] *A.C. Popescu-Arges, M. Mihaly, I. Pencea, R.N. Turcu, M. Branzei, M.O. Cojocaru, A.C. Berbecaru, T.A. Coman, S.R. Milasan, C. Predescu*, Complex characterization of the metallurgical solid wastes for aluminothermic 4R approach, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, Vol. 83, Issue 2, Pages 291 – 302, **2021**
- [201] *A.-C. Popescu-Arges, R.-N. Turcu, C. Ungureanu, A. Priceputu, I. Pencea, F. Niculescu, A.-L. Timiș*, Validation of the LOI results obtained on particulate waste through Marginal Recovery and XRFS methods, UPB Scientific Bulletin-in press, **2021**