



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01287

(22) Data de depozit: 02.12.2011

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. 8/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ECOLOGIE INDUSTRIALĂ - INCD ECOIND,
ȘOS. PANDURI NR.90-92, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MĂȘU SMARANDA, CALEA ARADULUI,
BL. 34, AP. 9, TIMIȘOARA, TM, RO;
• RUS VALERIA, STR. AȘTRILOR NR. 26,
AP. 7, TIMIȘOARA, TM, RO;
• NICOLAU MARGARETA,
ȘOS. GIURGIULUI NR. 125, BL. 4A, SC. 2,
ET. 6, AP. 53, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **PROCEDEU DE REFACERE A PEISAJULUI HALDELOR DE ZGURĂ ȘI CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ PRIN UTILIZAREA FERTILIZATORILOR ORGANO-ZEOLITICI DE TIP TUF-Aln**

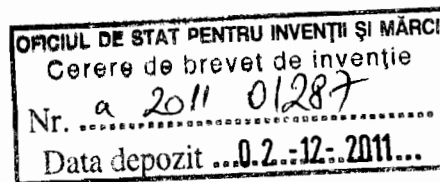
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de stabilizare a depozitelor de zgură și cenușă. Procedeu conform invenției constă dintr-o etapă de fertilizare, la o adâncime de 10...15 cm, cu un fertilizator constând din 10...25 t/ha s.u., nămol orășenesc stabilizat cu aport de nutrienți C, N, P, și microorganisme și 1...1,5 t/ha s.u. tuf vulcanic, cu conținut ridicat de zeoliți, în formă suportată de tip Tuf-Aln, solid sau sub formă de

suspensie apoasă 80%, după care terenurile fertilizate sunt însămânțate, în sistem de cultură pură, cu 100...150 kg/ha semințe de plante leguminoase și graminee, la 3...5 cm adâncime, cu menținerea și extinderea suprafeței stabilizate.

Revendicări: 2





PROCEDEU DE REFACERE A PEISAJULUI HALDELOR DE ZGURA SI CENUSA DE TERMOCENTRALĂ PRIN UTILIZAREA FERTILIZATORILOR ORGANO-ZEOLITICI DE TIP TUF- Al_n

Autori: Mășu Smaranda, Rus Valeria, Nicolau Margareta

Invenția se referă la un procedeu de *acoperire a depozitelor de zgura si cenusa cu straturi vegetale* de plante prin fertilizarea acestora cu un *fertilizator organo-zeolitic pe baza de tuf- Al_n* . Fertilizatorul organo-zeolitic este pe bază de nămol orășenesc și tuf vulcanic indigen cu conținut ridicat de zeoliți (clinoptilolit), în forma suportată de tip Tuf- Al_n .

Invenția propusa reprezinta și o direcție de utilizare a produsului, tuf vulcanic indigen de tip Tuf- Al_n , obtinut in cadrul inventiei nr. 122630/ 30.10.2009 - Procedeu de obținere a unor materiale suportate de tip tuf- Al_n .

Zgura și cenușa reprezintă o parte din subprodușii rezultați din arderea combustibililor solizi în centrale termo-electrice: 70 – 75 % este reprezentată de cenușă, particule fine și 10 –12 % de particule grosiere. Depozitarea în halde constituie principala metodă de eliminare a acestor categorii de deșeuri.

În ultimii ani s-au făcut cercetări pentru a utiliza cenușa în mai multe domenii: ca adaos la cimentări, la stabilizarea unor materiale, ca bază pentru căi rutiere, la consolidări de teren, la recuperări de teren, ca amendament pentru soluri agricole. În țările dezvoltate se valorifica o parte din cantitatea anuală de cenușă produsă, dar este inca o mare diferență între cantitatea produsa si cea utilizata, sau între țări în ceea ce privește gradul de utilizare.

Depozitele de zgură și cenușă ajung să conțină milioane de tone de material anorganic, lipsit de nutrienți, care nu pot asigura inițierea și menținerea unui strat vegetal, conducand astfel la degradarea biotopului natural. Pe de alta parte, absenta stratului vegetal pe depozitele deschise de zgura si cenusa creste instabilitatea acestora la impactul cu conditiile atmosferice (precipitatii, vant, diferente de temperatura). Apele de spălare a acestor depozite conțin elemente ca: Fe, Cu, Cr, Pb, Ni, Cd, Sb, etc, care ajung în apele subterane, în apele de suprafață si pe terenurile agricole din vecinatate, în diferite nivele trofice (producători, consumatori). Restaurarea solurilor în zonele în care există depozite de zgura si cenusa a devenit o cerință a comunităților din zona respectivă.

În acest context efortul de a acoperi zonele distruse cu un covor vegetal de plante rezistente la mediul ostil generat de prezența materiei inerte, lipsite de nutrienții care să permită formarea stratului vegetal este unul comun cu al autorităților de refacere a peisajului pe de o parte și cu limitarea disipării poluanților pe de altă parte /1-7/.

Formarea stratului vegetal este doar o parte din procesul de reabilitare, deoarece în majoritatea cazurilor menținerea stratului de vegetație și susținerea ecosistemului care începe să se formeze în aceste locuri sunt etape de o egală importanță cu inițierea unei culturi. Straturile succesive de cenușă sunt cu fertilitate scăzută, au conținut scăzut de compuși organici biodisponibili, prezintă o capacitate redusă de reținere a apei, au o activitate biologică neînsemnată, insuficientă pentru agrochimia solului /7-9/.

Vegetarea ca obiectiv singular nu este în general susținută deoarece ar necesita eforturi economice mari. Cenușa trebuie copertată cu straturi vegetale de sol care implică activitatea de decupare a acestora din zone fertile, transportul lor și amenajarea stratului superior de cenușă de o manieră care să permită cultivarea unor specii de plante. În

condițiile naturale de lipsă a retenției de apă în straturile superioare ale depozitului, chiar în condiții de copertare cu sol, vegetația se dezvoltă slab. Pentru prevenirea acestui fenomen precum și pentru ameliorarea fertilității prin îmbogățirea nutriției cu azot furnizat de populațiile de bacterii nitrificatoare dezvoltate în micropori se propune utilizarea fertilizatorilor organo-zeolitici /13/. Tuful vulcanic nemodificat are rolul de a limita accesul speciilor mobile de metale din solurile poluate în țesutul plantelor prin reducerea biodisponibilității acestora /14-19/.

Scopul invenției este de a stabiliza cu ajutorul plantelor ierboase depozitele de zgură și cenușă rezultate din arderea combustibililor în centrale termo-electrice și de refacere a ecosistemelor distruse.

Un alt obiectiv al invenției este de fertilizare a straturilor superficiale care să asigure o bună dezvoltare a plantelor selectate pentru formarea stratului vegetal protector și de corectare a peisajului degradat de activități antropice. În acest sens, invenția propune *valorificarea nămolurilor orășenești* (materiale rezultate de la stații de epurare a apelor orășenești) cu conținut de nutrienți necesari creșterii plantelor în amestec cu *tuful vulcanic indigen de tip tuf Al_n*, materiale care promovează un ecosistem în stratul format și susțin comunități microbiene necesare în formarea condițiilor de creștere a plantelor.

Problema pe care o rezolvă invenția este de stabilizare a straturilor de cenușă împotriva eroziunii prin inițierea și menținerea stratului de vegetație și susținerea ecosistemului care se formează

Materialul existent în depozitul de zgură și cenușă nu conține substanțe nutritive bioasimilabile de plante și este lipsit de flora și fauna specifică unui sol fertil. Prin urmare, procedeul de refacere a depozitelor de zgura și cenușa propus în cadrul invenției, se realizează în două etape:

1. *Etapa de fertilizare a straturilor superioare de zgură și cenușă* cu fertilizator organo-zeolitic pe bază de tuf vulcanic indigen modificat de tip *Tuf-Al_n*
2. *Etapa de înierbare a terenurilor fertilizate* cu fertilizatorul organo-zeolitic de tip *Tuf-Al_n* cu specii de plante rezistente la condițiile de mediu specifice haldelor de zgură și cenușă, menținerea și extinderea suprafeței înierbate în anii următori

1. *Etapa de fertilizare a straturilor superioare de zgură și cenușă*

Pentru ridicarea nivelului fertilității straturilor inerte de zgură și cenușă și pentru modificarea structurii topsoilului în scopul asigurării germinării și menținerii culturilor se adaugă fertilizator organo-zeolitic de tip *tuf-Al_n*.

Fertilizatorul organo-zeolitic propus în cadrul invenției este pe bază de *nămol orășenesc stabilizat cu aport de nutrienți C,N,P și o zestre de microorganisme* cu multiple specii și număr mare de indivizi, necesare biotransformărilor din sol și *tuf vulcanic indigen cu conținut ridicat de zeoliți (clinoptilolit), în forma suportată de tip Tuf-Al_n*, care permite dezvoltarea rapidă a bacteriilor nitrificatoare în structura poroasă.

Nămolul orășenesc stabilizat pe paturile de uscare pierde din potențialul patogen. Împrăștierea pe teren și înglobarea în aceiași zi limitează dispersarea potențialului patogen remanent. Protejarea de acces sine-qua-non a depozitelor de zgură și cenușă reduce la minim probabilitatea propagării unor germeni infecțioși.

Tuful vulcanic suportat de tip *tuf -Al_n* prezintă o *capacitate mai mare de a reduce biodisponibilitatea metalelor din sol spre planta*, decât tuful nemodificat. Invenția propusă prezintă și o direcție de utilizare a produsului *tuf vulcanic indigen cu conținut ridicat de zeoliți în forma suportată, de tip Tuf- Al_n* brevetat. (Brevet nr. 122630/ 30.10.2009 -

2

Procedeu de obținere a unor materiale suportate de tip tuf- Al_n). Materialele suportate cu săruri de aluminiu acționează într-o primă fază și ca agent de captare complex, pentru speciile metalice, prezente în soluția solului pentru ca apoi metalul cuprins în golurile capcană ale polimerului și ale materialului suport să rămână înglobat în structurile acestora. Întrucât materialele suportate cu săruri de aluminiu suferă în continuare și în timp procese similare cu cele naturale, de reticulare spre structuri cristaline sau amorf, metalele vor fi blocate în acest fel în minerale asemănătoare rocilor telurice. Tuful vulcanic suportat de tip Tuf- Al_n stimulează vegetarea terenului prin: a) mărirea capacității de absorbție a nutrienților prin sistemul de rădăcini și creșterea capacității de supravețuire a plantelor pe terenuri distruse; b) determină desfășurarea ciclurilor nutrienților care este benefică pentru stabilitatea covorului vegetal și pentru diversificarea speciilor de plante pe terenurile distruse; c) asigură reținerea apei în structurile capcană ale tuf- Al_n și eliberarea treptată conform necesităților plantei; d) determină creșterea cantitativă și calitativă a populației microbiene; e) reduce biodisponibilitatea metalelor grele în țesutul plantelor.

Încorporarea fertilizatorului organo-zeolitic în straturile superioare ale depozitului de zgură și cenușă se realizează cu utilaje agricole tradiționale la adâncimea de 10-15 cm. Cantitatea utilizată de nămol orășenesc stabilizat este de 10-25 t/ha s.u. iar cea de tuf vulcanic indigen suportat, de tipul Tuf- Al_n este de 1- 1,5 t/ha s. u.. Tuful vulcanic indigen suportat se adaugă solid sau sub formă de suspensie apoasă 80% s.u..

2. Etapa de înierbare a terenurilor fertilizate cu fertilizatorul organo-zeolitic cu menținerea și extinderea suprafeței înierbate în anii următori

Pentru înierbarea depozitelor de zgură și cenușă se utilizează plante tolerante la caracteristicile stratului de topsoil format. Speciile de plante utilizate sunt cele din categoria de leguminoase și graminee. Cantitatea de semințe utilizată este de 100-150 kg/ha. Plantele formează o cultură rezistentă pe terenul de zgură și cenușă prin faptul că rădăcinile fine fixează straturile superioare de cenușă. Sistemul radicular extins va determina înfrățirea rapidă și eficientă a rădăcinilor până la 10-30 cm adâncime. Rolul principal al acestor plante în refacerea terenurilor distruse este de a limita eroziunea straturilor superioare ale depozitului.

În primul an de cultură plantele nu se recoltează. Semințele formate în primul an de cultură vor determina extinderea culturii, iar materialul vegetal mort contribuie la fertilizarea terenurilor prin reciclarea lui.

Inventia prezintă următoarele avantaje:

- utilizarea nămolurilor orășenești excedentare pentru fertilizarea straturilor superioare ale depozitelor inerte cu impact redus asupra unor nivele trofice; nu necesită cheltuieli suplimentare de prelucrare; nămolul orășenesc nu va mai fi considerat poluant pentru mediu ci va asigura îmbunătățirea balanței C:N:P haldelor de zgură și cenușă;
- introducerea unor materiale naturale de tipul tufului vulcanic indigen cu conținut de aproximativ 70% clinoptilolit suportat cu săruri polimere de aluminiu;
- blocarea accesului speciilor mobile din solurile poluate cu metale grele în scopul reducerii biodisponibilității acestora spre țesuturile plantelor;
- modificarea texturii topsoilului cu influențe asupra biodisponibilității apei pentru stratul vegetal;
- acoperirea rapidă și eficientă a suprafețelor depozitului de zgură și cenușă cu un covor vegetal de plante ierboase și refacerea peisajului distrus;

- limitarea dispersării necontrolate a poluanților în ape de suprafață, de adâncime, pe terenuri agricole, în diferite nivele trofice (producători, consumatori);
- creșterea stabilității haldelor la impactul cu condițiile atmosferice (precipitații, vânt, diferențe de temperatură);
- reducerea tendinței de cimentare a suprafețelor și formarea crustelor;
- reintegrarea depozitelor de zgură și cenușă în circuitul ecologic cu posibilități de repopulare cu specii rezistente de plante și alte vietuitoare;
- crearea unui ecosistem durabil;
- refacerea aspectului peisagistic al zonelor fără risc pentru sănătatea umană și introducerea în circuitul natural și chiar economic al unui teren poluat.

Se prezintă în continuare două exemple de vegetare a depozitelor de zgură și cenușă.

Materiale utilizate pentru tratarea și fertilizarea stratului de cenușă din cadrul depozitului au fost:

♦ **Nămol orășenesc** - stabilizat anaerob cu următoarele caracteristici:

- pH = 6,3
- umiditate – 89,6%,
- conținut de materie organică - 26,8%
- conținut de azot total - 0,6%
- conținut de fosfor - 0,6%
- Fe - 2013,2 mg/kg s.u.
- Mn - 314,6 mg/kg s.u.
- Cu – 321,3 mg/kg s.u.
- Cd - 7,6 mg/kg s.u.
- Cr_{tot} - 130,2 mg/kg s.u.
- Zn - 309,7 mg/kg s.u.
- Ni - 25,4 mg/kg s.u.
- Pb - 167,4 mg/kg s.u.

♦ **Tuf vulcanic suportat de tip tuf-Aln** - este un produs nou, preparat în laboratoarele INCD ECOIND, al cărui procedeu de obținere este obiectul unui brevet de invenție.

Fertilizatorul organo-zeolitic pe baza de tuf-Aln utilizat este un îngrășământ ușor de distribuit și de înglobat în straturile superioare ale depozitelor de zgură și cenușă cu ajutorul utilajelor agricole tradiționale de tip plug discuitor. Cenușa este amestecată cu fertilizatorul organo-zeolitic pe o adâncime de 10 -15cm.

Caracteristicile stratului superior al depozitului de cenușă tratat cu fertilizator organo-zeolitic modificat sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Caracteristicile stratului superior al depozitului de cenușă tratat cu fertilizator organo-zeolitic modificat de tip Tuf-Al_n

Cantitate de metale mg/kg s.u.					
Fe	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb
1892-1910	79,6-81,6	97,7-103,1	64,5-70,7	70,0-79,6	7,7-19,9

Exemplul 1.

Loturile de zgura si cenusa se trateaza cu fertilizator organo -zeolitic pe baza de namol orasenesc rezultat din statiile de epurare urbane, stabilizat anaerob si tuf-Aln cu cantitatile: 25 t /ha s.u. namol stabilizat si 1,5 t/ha tuf-Aln. Tuful vulcanic suportat de tip tuf-Aln este adăugat sub formă de suspensie apoasă 80% s.u.

Loturile de zgura si cenusa fertilizate au fost însămânțate cu specia *Lolium perenne*, în sistem cultură pură, cu 120 kg seminte/ha. Însămînțarea s-a efectuat la adancimea de 3-5 cm.

Plantele răsar în următoarele 2-3 săptămîni. În primul an de cultură plantele nu se recoltează . Semințele formate în primul an de cultură vor determina extinderea culturii, iar materialul vegetal mort contribuie la fertilizarea terenurilor prin reciclarea lui.

Cultura de *Lolium perenne* se caracterizeaza prin

- gradul de germinare a fost foarte bun,
- plantele fructifică în totalitate și semințele formate determină reinsămînțarea zonelor fără vegetație,
- dupa 2 ani, gradul de acoperire a suprafeței cu strat vegetal este pe scara Braun-Blanquet la nivelul.5. Recolta anuală obținută ajunge la 3 t/ha;
- plantele rezistă la temperaturi scăzute din anotimpul rece, și la seceta puternică din anotimpul verii;
- formarea unui sistem viguros de rădăcini - infrățirea rădăcinilor la specia *Lolium perenne* și fixarea la suprafață a straturilor de cenușă. Rădăcinile gramineelor sunt subțiri, fasciculate, majoritatea se găsesc concentrate în stratul de cenușă de 10-15cm adâncime, ceea ce permite ancorarea puternică a plantelor în straturile superioare, concomitent cu stabilizarea acestor straturi împotriva deflației spălărilor prin precipitații
- cantitatea acumulata de metale in plantele de *Lolium perenne*, pe o perioada de urmarire de 2 ani, este prezentata in tabelul 2

Tabelul 2. Cantitatea de metale acumulata in plantele de *Lolium perenne*

Cantitate de metale mg/kg s.u.					
Fe	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb
220-430	1,6-13,7	Sld	1,1-3,3	12,2-37	Sld-2,0

Adaosul de biosolide în amestec tuf-Aln determină reducerea bioacumulărilor de metale toxice in plante fata de acumulările de pe loturile de cenușă netratate

Cantitatea de Cu, Ni, Zn și Pb acumulată în partea aeriană este sub limita maximă admisă la produsele destinate ca hrana pentru animale.

Exemplul 2.

Loturile de zgura si cenusa se trateaza cu fertilizator organo-zeolitic pe baza de namol orasenesc rezultat din statiile de epurare urbane, stabilizat anaerob si tuf-Aln cu cantitatile: 25 t /ha s.u. namol stabilizat si 1,5 t/ha tuf-Aln. Tuful vulcanic suportat de tip tuf-Aln este adăugat sub formă de suspensie apoasă 80% s.u.

Loturile de zgura si cenusa fertilizate au fost însămânțate cu specia *Onobrychis viciifolia*, în sistem cultură pură, cu 120 kg seminte/ha. Însămînțarea s-a efectuat la adancimea de 3-5 cm.

Plantele răsar în următoarele 2-3 săptămîni. În primul an de cultură plantele nu se recoltează. Semințele formate în primul an de cultură vor determina extinderea culturii, iar materialul vegetal mort contribuie la fertilizarea terenurilor prin reciclarea lui.

Cultura de *Onobrychis viciifolia* se caracterizeaza prin

- gradul de germinare a fost mai redus, pe scara Braun-Blanquet este la nivelul.2-3.
- plantele se dezvoltă mai greu, dar au rădăcini ce patrund mai adanc și fixează straturile de zgură și cenușă pana la 30 cm adancime
- cultura produce cantități mari de: semințe; semințele formate în primul an de cultură determina extinderea culturii
- cantitatea de metale acumulate in plantele *Onobrychis viciifolia* in decursul a 2,5 ani este prezentata in tabelul 3

Tabelul 3. Cantitatea de metale acumulate in plantele de *Onobrychis viciifolia*

Cantitate de metale mg/kg s.u.					
Fe	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb
160-350	1,5-7,5	1,5- 3,7	sld-3,5	17-45	sld

Plantele mature nu accesează Pb peste limita de detecție a metodei iar cantitatile de Cu, Ni, Zn și Cr acumulate în partea aeriană se situeaza sub limita maximă admisă la produsele destinate ca hrana pentru animale.

Bibliografie

1. R. J. Haynes, *Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites – Challenges and research needs*, in *Journal of Environmental Management* , 90, 2009, 43-53.
2. Fail Jr. J.L., Wochock, Z.S., *Soyabean Growth on fly ash amended strip mine spoils*, *Plant and Soil*, 48, 1977, 473-484.
3. Fail Jr. J.L., *Growth reposed of two grasses and a legume on coal fly ash amended strip mine spoils*, *Plant Soil*, 101, 1987, 149-15
4. Hodgson, D.R., Townsend, W.N., *The amelioration and revegetation of pulverized fuel ash*. In *Hutnik, R.J., Davis G, Eds, Ecology and reclamation of Dewastated land*, London, vol. 2, 1973, 247-270
5. Hodgson, D.R., Holliday, R., *The agronomic properties of pulverized fuel ash*, *Chem. Ind.*, 101, 1987, 149-150
6. Lau, S.S.S., Wong, J.W.C. *Toxicity evaluation of weathered coal fly ash amended manure compost*, *Water, Air, Soil pollut.*, 128, 2001, 243-253.
7. Kopsick, D.A., Angino, E.E., *Effect of leachate sollutions from fly and bottom ash on gruondwater quality*, *J. Hydrol.*, 54, 1981, 341-356
8. Mitrovici L., Pavlovici P., Lakusic D., Djurdjevic, L. Stevanovic B., Kostic O., Gajic G., *The potential of Festuca rubra and Calamagrostis epigenos for the Revegetation of Fly Ash Deposits*, *Sci. Tot. Environ.*, 407, 2008, p. 338;
9. Sudha Jala, Dinesh Goyal, *Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production – a review*, *bioresource Technology*, 97, 2006, 1136-1147.
10. Machulla G., Zkeli S., Kastler M., Jahn R., *Microbial Biomass And Respiration In Soils Derived From Lignite Ashes : Profile Study*, *J. of Plant Nutrition and Soil Science*, 167, 2004, p.499
11. Brevet - Metoda de tratare a solurilor poluate, 121682B1.2006;
- 12 Leggo P.J, *An investigation of plant growth in an organozeolitic substrate and its ecological semnificance*, *Plant Soil*, 219, 2000, p.135;
- 13 Ming D., Allen E., *Use natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation*, *Reviews in Mineralogy and geochemistry*. 45.1. 2001, p.619-654;

Revendicări

Procedeu de *acoperire a depozitelor de zgura si cenusa cu straturi vegetale* de plante prin fertilizarea acestora cu un *fertilizator organo-zeolitic pe baza de tuf-Aln* se caracterizeaza prin aceea ca:

1. Straturile superioare de zgura si cenusa se fertilizeaza cu fertilizator organo-zeolitic pe baza de tuf-Aln cu urmatoarele cantitati: 10-25 t /ha s.u.namol stabilizat, 1-1,5 t/ha su tuf-Aln sub formă de suspensie apoasă 80% s.u. Fertilizatorul organo-zeolitic pe baza de tuf-Aln se incorporeaza in stratul de cenusa la o adancime de 10 -15cm cu ajutorul utilajelor specifice de tip plug discuitor
2. Inerbarea cu doua tipuri de plante de pajisti *Lolium perenne* si *Onobrychis viciifolia* prin insămanțate în sistem cultură pură, cu 100-150 kgseminte/ha, radacinile plantelor permit fizarea straturilor superioare de cenusa pana la doua adancimi specifice (15 respectiv 30 cm)