



(11) RO 128743 B1

(51) Int.Cl.
C09K 17/08 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01287**

(22) Data de depozit: **02.12.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2014** BOPI nr. **9/2014**

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

(73) Titular:

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

(72) Inventatori:

• MÂȘU SMARANDA, CALEA ARADULUI,
BL.34, AP.9, TIMIȘOARA, TM, RO;

• RUS VALERIA, STR.AŞTRILOR NR.26,
ET.3, AP.7, TIMIȘOARA, TM, RO;
• NICOLAU MARGARETA,
ȘOS.GIURGIULUI NR.125, BL.4 A, SC.2,
ET.6, AP.53, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 121682 B1; CN 101851927 A;
RO 101191

(54) **PROCEDEU DE STABILIZARE A DEPOZITELOR DE ZGURĂ
ȘI CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ**

Examinator: ing. ANCA MARINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și
motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de
invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii
hotărârii de acordare a acesteia

RO 128743 B1

Invenția se referă la un procedeu de stabilizare a depozitelor de zgură și de cenușă de termocentrală, cu straturi vegetale de plante, prin fertilizarea acestora cu un fertilizator organo-zeolitic. Fertilizatorul organo-zeolitic este pe bază de nămol orășenesc și tuf vulcanic, indigen, cu conținut ridicat de zeoliți (clinoptilolit), în formă suportată de tip Tuf-Al_n.

Invenția propusă reprezintă și o direcție de utilizare a produsului, tuf vulcanic, indigen, de tip Tuf-Al_n, obținut în cadrul inventiei RO 122630 B1 - *Procedeu de obținere a unor materiale suportate de tip Tuf-Al_n*.

Zgura și cenușa reprezintă o parte dintre subprodusii rezultați din arderea combustibililor solizi în centrale termoelectrice: 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 (Jala S., Goyal D., "Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production - a review", *Bioresource Technology*, 97, 2006, 1136-1147, Haynes R. J., "Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites - Challenges and research needs", *Journal of Environmental Management*, 90, 2009, 43-53). În țările dezvoltate, se valorifică o parte din cantitatea anuală de cenușă produsă, dar este încă o mare diferență între cantitatea produsă și cea utilizată sau între țări, în ceea ce privește gradul de utilizare (Haynes R. J., "Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites - Challenges and research needs", *Journal of Environmental Management*, 90, 2009, 43-53).

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, conducând astfel la degradarea biotopului natural. Pe de altă parte, absența stratului vegetal, pe depozitele deschise de zgură și cenușă, crește instabilitatea acestora la impactul cu condițiile atmosferice (precipitații, vânt, diferențe de temperatură) (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, 2, 1973, 247-270). Apele de spălare a acestor depozite conțin elemente precum: Fe, Cu, Cr, Pb, Ni, Cd, Sb etc., care ajung în apele subterane, în apele de suprafață și pe terenurile agricole din vecinătate, în diferite niveluri trofice (producători, consumatori) (Kopsick, D. A., Angino, E. E., "Effect of leachate sollutions from fly and bottom ash on groundwater quality", *J. Hydrol.*, 54, 1981, 341-356). Restaurarea solurilor în zonele în care există depozite de zgură și cenușă a devenit o cerință a comunităților din zona respectivă (Lau, S. S. S., Wong, J. W. C. "Toxicity evaluation of weathered coal fijy ash amended manure compost", *Water, Air, Soil pollut.*, 128, 2001, 243-253, Hodgson, D. R, Holliday, R., "The agronomic properties of pulverized fuel ash", *Chem. Ind.*, 101, 1987, 149-150).

În acest context, efortul de a acoperi zonele distruse cu un covor vegetal de plante rezistente la mediul ostil, generat de prezența materiei inerte, lipsită de nutrienți care să permită formarea stratului vegetal, este unul comun cu al autorităților, de refacere a peisajului, pe de o parte și cu limitarea disipației poluanților, pe de altă parte (Haynes R. J., "Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites - Challenges and research needs", *Journal of Environmental Management*, 90, 2009, 43-53, RO 121682 B1).

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 (Machulla G., Zkeli S., Kastler M., Jahn R., "Microbial Biomass And Respiration In Soils Derived From Lignite Ashes: Profile Study", <i>Journal of Plant Nutrition and Soil Science</i> , 167, 2004, 449-456, Maiti S. K., Shishir J., "Bioaccumulation and Translocation of Metals in the Natural Vegetation Growing on Fly Ash Lagoons: A Field Study From Santaldih Thermal Power Plant", West Bengal, India, <i>Environ. Monit. Assessment</i> , 136, 2008, 355-370].	1 3 5 7
Vegetarea naturală nu este în general susținută, deoarece necesită perioade îndelungate de timp, iar plantele care invadează suprafețele acestor depozite nu sunt aggrade, deoarece sunt plante invazive, buruieni, care în timp se răspândesc pe terenurile agricole din vecinătate (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", <i>Sci. Tot. Environ.</i> , 407, 2008, 338-347].	9 11 13
Vegetarea rapidă a depozitelor implică copertarea cu straturi vegetale de sol, care necesită o activitate suplimentară de decupare a acestora din zone fertile, transportul lor și amenajarea stratului superior de cenușă într-o manieră care să permită cultivarea unor specii de plante dorite. Cu toate acestea, lipsa retinției de apă în straturile superioare ale depozitului de zgură și cenușă, chiar în condiții de copertare cu sol, afectează puternic instalarea vegetației, straturile vegetative se dezvoltă slab (Haynes R. J., "Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites - Challenges and research needs", <i>Journal of Environmental Management</i> , 90, 2009, 43-53, 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", <i>Sci. Tot. Environ.</i> , 407, 2008, 338-3471).	15 17 19 21 23
Dezavantajele acestor variante de vegetare se pot înlătura prin ameliorarea fertilității straturilor superioare de zgură și cenușă prin aportul de nutrienți, în special, compuși bioasimilabili cu azot, care pot fi furnizați de populațiile de bacterii nitrificatoare, dezvoltate în microporii unor fertilizatori de tip organo-zeolitic (Leggo P. J., Ledesert B., Christie G., "The Role of Clinoptilolite in Organo-Zeolitic-Soil Systems Used For Phytoremediation", <i>Sci. Tot. Environ.</i> , 363, 2006, 1-10, Ming D., Allen E., "Use natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation", Reviews, <i>Mineralogy and geochemistry</i> , 45,1, 2001, 619-654].	25 27 29 31
Problema tehnică, pe care o rezolvă inventia, este stabilizarea, cu ajutorul plantelor ierboase, a depozitelor de zgură și cenușă, rezultate din arderea combustibililor în centrale termoelectrice, și de refacere a ecosistemelor distruse, prin fertilizarea straturilor superioare cu îngăsământ de tip organo-zeolitic. Soluția propusă în cadrul inventiei este de stabilizare a straturilor de cenușă împotriva eroziunii, prin inițierea și menținerea stratului de vegetație și susținerea ecosistemului care se formează.	33 35 37
Procedeul de stabilizare a depozitelor de zgură și cenușă de termocentrală cu starturi vegetale de plante, prin fertilizarea acestora cu un fertilizator organo-zeolitic, conform inventiei, constă în aceea că se tratează solul, la o adâncime de 10...15 cm, cu fertilizator organo-zeolitic pe bază de 10...25 t/ha s.u. nămol orășenesc, stabilizat și 1...1,5 t/ha s.u. tuf vulcanic cu conținut ridicat de zeoliți, de tip Tuf-Al _n , sub formă de suspensie apoasă 80%, încorporarea realizându-se cu ajutorul utilajelor specifice de tip plug discuitor, după care solul fertilizat se însămânțează cu o cantitate de 100...150 kg semințe/ha, din speciile de plante <i>Lolium perenne</i> și/sau <i>Onobrychis viciifolia</i> , la 3...5 cm adâncime, în sistem de cultură pură, cu ajutorul echipamentelor agricole specifice, recoltarea plantelor astfel însămânțate având loc din al doilea an de cultură.	39 41 43 45 47

1 Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- utilizarea nămolurilor orășenești, excedentare, pentru fertilizarea straturilor superioare ale depozitelor inerte, cu impact redus asupra unor niveluri 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, a 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 topsolului, 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 niveluri trofice (producători, consumatori);
- creșterea stabilității haldelor la impactul cu condițiile atmosferice (precipitații, vânt, diferențe de temperatură);
- reducerea tendinței de cementare 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, a unui teren poluat.

În cadrul inventiei, se propune, în procesul de fertilizare, 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 (RO 122630 B1). Amestecul de nămol orășenesc cu materialul poros tuf vulcanic reprezintă un îngășământ de tip organo-zeolitic, material nutritiv care promovează un ecosistem puternic în stratul fertilizat și susține comunități microbiene, necesare în formarea condițiilor de creștere a plantelor.

În plus, tuful vulcanic are rolul de a limita accesul speciilor mobile de metale toxice, din solurile poluate, în țesutul plantelor, prin reducerea biodisponibilității acestora (Leggo P. J, "An investigation of plant growth in an organozeolitic substrate and its ecological semnlificance", *Plant Soil*, 219, 2000, pp. 135-146).

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

Pe loturile de zgură și cenușă, se aplică, cu ajutorul unor utilaje agricole uzuale de împrăștiat, fertilizatorul organo-zeolitic pe bază de nămol orășenesc, stabilizat, în cantitate de 10...25 t /ha s.u. și tuf vulcanic cu clinoptilolit, Tuf-Al_n, sub formă de suspensie apoasă 80% s.u., în cantitate de: 1...1,5 t/ha su și se încorporează în profilul de adâncime 10...15 cm, cu ajutorul utilajelor specifice, de tip plug discuitor.

Fertilizatorul organo-zeolitic, propus în cadrul inventiei, 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 utilizat a avut următoarele caracteristici: pH = 6,3; umiditate de 89,6%; conținut de materie organică de 26,8%; conținut de azot total de 0,6%; conținut de fosfor de 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.

RO 128743 B1

Determinarea parametrilor caracteristici nămolurilor s-a realizat conform standardelor în vigoare. Nămolul orășenesc, stabilizat pe paturile de uscare, pierde din potențialul patogen. Împrăștierea pe teren și înglobarea, în aceeași zi, limitează dispersarea potențialului patogen, remanent. Protejarea de acces sine-qua-non a depozitelor de zgură și cenușă reducere la minimum probabilitatea propagării unor germeni infectioși.

Tuful vulcanic utilizat a fost în forma suportată, de tip Tuf-Al_n. Tuful prezintă o capacitate mai mare de a reduce biodisponibilitatea metalelor din sol spre plantă, 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, RO 122630 B1. 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 golarile 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 reticularare spre structuri cristaline sau amorfă, 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 capacitații de absorbție a nutrientilor prin sistemul de rădăcini și creșterea capacitații de supraviețuire a plantelor pe terenuri distruse;
- b. determină desfășurarea ciclurilor nutrientilor, care este benefică pentru stabilitatea covorului vegetal și pentru diversificarea speciilor de plante pe terenurile distruse;
- c. asigură reținerea apei în structurile capcană ale tufului-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.

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

Tabelul 1 27

Caracteristicile stratului superior al depozitului de cenușă, tratat cu fertilizator organo-zeolitic					
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

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

Însămânțarea s-a realizat cu o cantitate de 100...150 kg semințe/ha de pajiști selectate din specia *Lolium perenne* și *Onobrychis viciifolia*, în sistem de cultură pură, prin intermediul echipamentelor agricole specifice. 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 acestuia. Recoltarea plantelor se face conform regulamentelor specifice speciei de plante utilizate pentru vegetare.

Se prezintă, în continuare, două exemple de realizare a procedeului conform invenției.

Exemplul 1. Pe loturile de zgură și cenușă, se aplică, cu ajutorul unor utilaje agricole uzuale de împrăștiat, fertilizatorul organo-zeolitic pe bază de nămol orășenesc, stabilizat, în cantitate de: 10...25 t /ha s.u. și tuf vulcanic cu clinoptilolit, Tuf-Al_n, sub formă de suspensie apoasă 80% s.u., în cantitate de: 1...1,5 t/ha su și se încorporează în profilul de adâncime 10...15 cm, cu ajutorul utilajelor specifice de tip plug discutior.

Loturile de zgură și cenușă fertilizate au fost însămânțate, prin intermediul utilajelor agricole uzuale, cu specia *Lolium perenne*, în sistem cultură pură, cu 120 kg semințe/ha, la adâncimea de 3...5 cm. Plantele răsar în următoarele 2...3 săptămâni. 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 viitoare ale solului prin reciclarea acestuia.

Cultura de *Lolium perenne* se caracterizează prin gradul de germinare foarte bun, fructificarea și reînsămânțarea naturală a zonelor fară vegetație.

În al doilea an de cultură, gradul de acoperire a suprafetei cu strat vegetal a fost de peste 80%, iar recolta obținută ajunge la 3 t/ha.

Plantele rezistă la temperaturile scăzute din anotimpul rece, la seceta puternică din anotimpul verii și formează înfrățirea rădăcinilor la specia *Lolium perenne* și fixarea straturilor superioare de zgură și cenușă, împotriva deflației spălărilor prin precipitații, în profilul 10...15 cm, a straturilor de cenușă.

Cantitatea acumulată de metale în plantele de *Lolium perenne*, pe o perioadă de urmărire de doi ani, este prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2

Cantitatea de metale, acumulată în plantele de *Lolium perenne*

Cantitatea de metale, mg/kg s.u.						
Fe	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb	
220...430	1,6...13,7	Sub limita de detectie a metodei	1,1...3,3	12,2...37	până la 2,0	

Adaosul de biosolide în amestec cu Tuf-Al_n determină reducerea bioacumulărilor de metale toxice în plante, față 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 hrană pentru animale.

Exemplul 2. Pe loturile de zgură și cenușă, se aplică, cu ajutorul unor utilaje agricole uzuale de împrăștiat, fertilizatorul organo-zeolitic pe bază de nămol orășenesc, stabilizat, în cantitate de: 10...25 t /ha s.u., și tuf vulcanic cu clinoptilolit, Tuf-Al_n, sub formă de suspensie apoasă 80% s.u., în cantitate de 1...1,5 t/ha s.u., și se încorporează în profilul de adâncime 10...15 cm, cu ajutorul utilajelor specifice de tip plug discutior.

Loturile de zgură și cenușă fertilizate au fost însămânțate, prin intermediul utilajelor agricole uzuale, cu specia *Onobrychis viciifolia*, în sistem de cultură pură, cu 120 kg semințe/ha, la adâncimea de 3...5 cm. Plantele răsar în următoarele 2...3 săptămâni. 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 viitoare ale solului prin reciclarea acestuia.

Cultura de *Onobrychis viciifolia* se caracterizează prin gradul de germinare, plantele se dezvoltă mai greu, dar au rădăcini ce pătrund mai adânc și fixează straturile de zgură și cenușă până la 30 cm adâncime.

Cultura produce cantități mari de semințe, semințele formate în primul an de cultură determină extinderea culturii.

RO 128743 B1

Cantitatea de metale acumulate în plantele *Onobrychis viciifolia*, în decursul a doi ani și jumătate, este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

Cantitatea de metale, acumulată în plantele de *Onobrychis viciifolia*

Cantitatea de metale, mg/kg s.u.					
Fe	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb
160...350	1,5...7,5	1,5...3,7	până la 3,5	17...45	Sub limita de detectie a metodei

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

1

Revendicare

Procedeu de stabilizare a depozitelor de zgură și cenușă de termocentrală cu straturi vegetale de plante, prin fertilizarea acestora cu un fertilizator organo-zeolitic, **caracterizat prin aceea că** se tratează solul, la o adâncime de 10...15 cm, cu fertilizator organo-zeolitic pe bază de 10...25 t/ha s.u. nămol orășenesc, stabilizat și 1...1,5 t/ha s.u. tuf vulcanic cu conținut ridicat de zeoliți, de tip Tuf-Al_n, sub formă de suspensie apoasă 80%, încorporarea realizându-se cu ajutorul utilajelor specifice de tip plug discuitor, după care solul fertilizat se însământează cu o cantitate de 100...150 kg semințe/ha, din speciile de plante *Lolium perenne* și/sau *Onobrychis viciifolia*, la 3...5 cm adâncime, în sistem de cultură pură, cu ajutorul echipamentelor agricole specifice, recoltarea plantelor astfel însămânțate având loc din al doilea an de cultură.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 666/2014