



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00217**

(22) Data de depozit: **27/04/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/01/2021 BOPI nr. **1/2021**

(71) Solicitant:
• **TITA MIHAELA, STR.SFÂNTA MARIA,
NR.1, BL.10A4, ET.5, AP.33, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatorii:
• **TITA MIHAELA, STR.SFÂNTA MARIA,
NR.1, BL.10A4, ET.5, AP.33, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(74) Mandatar:
**INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
S.R.L., STR. ALEXANDRU MORUZZI NR.6,
BL.B6, SC.2, ET.8, AP.62, SECTOR 3,
BUCUREȘTI**

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU TRATAREA *IN SITU* A GUDRONULUI ACID ȘI A SOLULUI CONTAMINAT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de stabilizare *in situ* a gudronului acid din batale și a solului contaminat de gudronul acid, având de preferință un conținut total de hidrocarburi petroliere (TPH) de maximum 200000mg/kg și un conținut de carbon organic dizolvat (DOC) maximum 1000 mg/kg s.u. Pentru a corespunde normelor de mediu. Procedeul, conform invenției, constă în etapele de: îndepărțarea apelor de suprafață în batale, delimitarea unor zone de lucru, forarea/mixarea și omogenizarea gudronului acid din prima zonă, determinarea compozиției chimice prin stabilirea valorilor TPH; DOC, pH, conținut de metale, amestecare repetată cu o compoziție cu rol de neutralizare constituită din 3...8% CaO, 1...2% MgO, 1...10% NaOH, 1...5% absorbant, până la 0,8% metasilicat de sodiu, și în rest,

gudron acid, în funcție de compoziția chimică a acestuia, încapsularea gudronului și a solului contaminat din prima zonă de lucru, neutralizate în etapa anteroară, cu o compoziție cu rol de încapsulare constituită din 1...2,8% bentonită, 3...20% ciment, 2...5% nisip și 1% aditivi de întărire uzuali și în rest, gudron acid, în funcție de compoziția chimică a gudronului, depozitarea gudronului stabilizat și acooperirea/inchiderea primei zone de lucru, după care etapele se aplică secvențial pentru alte zone de lucru, create succesiv, în funcție de gradul de omogenitate al gudronului acid de tratat.

Revendicări: 11

Figuri: 56

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările continute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Compoziție și procedeu pentru tratarea in situ a gudronului acid și a solului contaminat

DOMENIUL TEHNIC

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

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

STADIUL TEHNICII

Gudroanele acide sunt deșeuri lichide sau solide, de culoare brună, rezultate din rafinarea uleiurilor și reziduurilor de petrol și acid sulfuric, având o compoziție complexă. Produsul care a rămas în urma procesului de rafinare a fost depozitat în mod obișnuit în lagune sau batale deschise, constituind surse de poluare pentru aer, sol, subsol și ape subterane.

Gudronul acid din batal este un complex de substanțe cuprinzând compuși mai mult sau mai puțin modificate sub acțiunea acidului sulfuric și compuși formați în urma reacțiilor de copolimerizare, sulfonare, adiție a compușilor nesaturați. În gudronul brut din batal se întâlnesc hidrocarburi benzenice, naftalina, antracen, fenoli, crezoli, tionaften, tiofen, piridine, chinoline, carbazol, acid sulfuric, acizi sulfonici și tiosulfonici, copolimeri complecși și alte impurități din gazul de cocs sau din acidul sulfuric. Gudronul acid din batal mai conține și mici cantități de metale grele provenite din cărbuni și din acid sulfuric. Mediul fiind acid, mare parte din metalele grele din gudronul din batal se găsesc în forme solubile.

Gudronul acid depus în batal este expus în mod permanent precipitațiilor și radiațiilor solare. Precipitațiile spălă treptat substanțele solubile din gudronul acid, în primul rând acidul sulfuric și acidul sulfonic, metalele grele fiind evacuate din batal, batalul constituind, deci, o sursă de poluare pentru sol și ape subterane.

Încălzirea masei din gudron din batal pe timp de vară conduce la evaporarea și evacuarea în atmosferă a substanțelor cu temperaturi de fierbere scăzute sau care sublimă (naftalina), producând astfel poluarea aerului. Dioxidul de sulf și vaporii de acid fac parte, de asemenea, din emisiile de la batalul de gudron acid.

Sub influența radiației solare au loc reacții de copolimerizare și de oxidare cu oxigenul din aer, astfel încât gudronul acid depozitat o perioadă îndelungată devine mai vâscos sau chiar solid. După decenii în aceste batale, caracteristicile gudronului variază de la cele ale unui material solid, asemănător cărbunelui din partea de jos a batalului, până la cele ale unui amestec lichid de acid sulfuric, alte produse reziduale acide și apă de ploaie la suprafață. În alte cazuri, aceste batale pot fi foarte eterogene cu stratificări diferite de deșeuri acide.

Cea mai periculoasă rămâne poluarea apelor subterane care poate să afecteze populația din zonele limitrofe care folosesc apă freatică pentru consum, pentru nevoi igienico — sanitare sau pentru irigații.

Tratarea acestor deșeuri acide este dificilă din cauza mai multor factori. În primul rând, aşa cum s-a descris anterior, deșeurile sunt foarte complexe. Aşa cum se înțelege în domeniu, compoziția deșeurilor variază de la o zonă a unui batal la alta, și adesea de la o adâncime la alta în cadrul aceleiași zone dintr-un batal. În al doilea rând, conținutul de acid al gudronului variază și el, cel mai adesea de la mai puțin de 1 la 50%, dar unele gudroane sunt extrem de acide, prezentând o aciditate de 90%. În al treilea rând, atunci când aceste materiale acide sunt perturbate, pot fi emise concentrații periculoase de gaze acide, în principal dioxid de sulf și, într-o măsură mult mai mică, hidrogen sulfurat.

Singura tehnologie alternativă de eliminare a gudroanelor acide de pe platforma este coincinerarea/incinerarea, cu condiția ca valorile levigatului obținute în urma neutralizării gudronului acid să fie acceptate de societățile care prestează aceste servicii ori depozitarea off-site a gudronului stabilizat conform Ordinului nr. 95/2005, pentru valori ale TPH mai mari de 200.000 mg/kg.

În cazul în care valorile concentrațiilor indicatorilor analizați ai deșeului de gudron acid stabilizat nu se încadrează în limitele de acceptabilitate pentru a fi coincinerate, singura posibilitate de eliminare a acestora este incinerarea de către societăți specializate.

Este cunoscută în Acordul de Mediu o compoziție pentru tratarea gudronului acid cu următoarele ingrediente:

- Ciment fără adaosuri 25% (din greutate)
- Bentonită 2,5% (din greutate)
- Gudron acid 36% (din greutate)
- Sol lutos 18% (din greutate)
- Argila 18% (din greutate)

Dezavantajele aplicării acestei compoziții constau în faptul că, în urma amestecării gudronului acid cu bentonită, sol lutos și argilă, pH-ul eluatului 1/10 L/S avea valori între 2-3 (mediu acid).

Tratamentul de solidificare/stabilizare aplicat gudronului acid a avut următoarele dezavantaje:

- nu s-au legat chimic compoziții dizolvați;
- nu s-au încapsulat particulele de substanțe contaminante într-un înveliș impermeabil;
- nu s-a fixat chimic compoziții periculoși prin reducerea solubilității lor;
- nu s-a redus toxicitatea substanțelor contaminante.

În urma prelevărilor de probe de gudron acid a fost pusă în aplicare rețeta descrisă conform Acordului de Mediu, s-au realizat mai multe încercări pentru obținerea procesului de neutralizare prin aducerea pH-ului acid la un pH alcalin, apoi s-a încercat să se realizeze procesul de stabilizare cu ciment fără adaosuri și restul de ingrediente precizate în rețetă pentru a face priză. Pe baza rezultatelor obținute, nu s-a putut realiza procesul de stabilizare, deoarece rețeta aplicată prezintă un conținut mare de sol lutos și argilă care nu îi conferă rezistență gudronului acid ce urma să fie stabilizat. Rețeta din Acordul de Mediu nu este aplicabilă la scopul propus, deoarece gudronul acid nu se stabilizează.

PROBLEMA TEHNICĂ

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este aceea de a trata in situ gudronul acid din batale, cu TPH sub 200.000 mg/kg și cu valori ale indicatorului DOC mai mici de 1000 mg/kg s.u., care nu are o compozitie uniformă, astfel încât să devină inofensiv pentru mediu. Se consideră inofensiv pentru mediu un produs care se încadrează în valorile Ordinul 95/2005.

Valorile maxime admise pentru levigatul obținut din gudron sunt:

Indicator	L/S = 10 l/kg (mg/kg s. u.)
As	25
Cd	5
Cr total	70
Cu	100
Pb	50
Ni	40
Ba	300
Zn	200
Mo	30
Sb	5
Se	7
DOC	1000
Cloruri	25000
Sulfati	50000
TDS	100000

Indicator	Valoare maximă admisă
TOC	5%
pH	Minimum 6

DESCRIEREA PE SCURT A INVENTIEI

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

- detergent emulgator: 1-2%
 - oxid de calciu: 3-8%
 - oxid de magneziu 0,1-2%
 - bentonită: 1-2,8%
 - nisip: 2-5%
 - ciment 3-20%
 - aditivi de întărire 1%
 - absorbant 1% - 5%
 - hidroxid de sodiu 1% - 10%
 - restul până la 100% este reprezentat de gudronul acid supus stabilizării
- Opțional, se adaugă metasilicat de sodiu 0,3-0,8%.

Procedeu pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid cu valori TPH sub 200.000 mg/kg și DOC sub 1000 mg/kg s.u., conform invenției, prezintă următoarele etape:

- Etapa 1: Îndepărtarea apelor de suprafață în batale, care vor fi colectate prin sisteme de drenuri și trimise în stația de epurare, înainte de operațiunea de stabilizare.
- Etapa 2: Se delimitizează loturi în cadrul batalului. Se excavă gudronul acid din primul lot și apoi se amestecă și se omogenizează într-o stație de tratare a gudronului acid conectată la o stație de captare a gazelor.
- Etapa 3: Din gudronul omogenizat se determină, pentru primul lot, valoarea DOC, THP-ului, pH-ului și a metalelor, pentru a se stabili rețeta corectă de stabilizare.
- Etapa 4: Se instalează o hotă (glugă) de aspirație la Instalația de forare/ mixare/ dozare pentru a aspira și trata emisiile în timpul lucrărilor, evitând eliberarea lor în atmosferă.
- Etapa 5: Neutralizarea gudronului acid prin amestecarea in situ a gudronului acid și a solului contaminat din prima zonă de lucru cu CaO (3-8%), MgO (1-2%) NaOH (1 - 10%), absorbant (1-5%) și, optional, metasilicat (0,3 – 0,8%), în funcție de compozitia chimică a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de neutralizare se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală, de mai multe ori, în habele de amestecare. De asemenea, se urmărește omogenizarea compozitionei rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală
- Etapa 6: Încapsularea gudronului și solului contaminat din prima zonă de lucru, neutralizate în etapa anterioară; pentru încapsulare se aplică bentonită (1 – 2,8%), ciment (3 – 20%), nisip (2 – 5%), aditivii de întărire (1%), în funcție de compozitia chimică a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de neutralizare se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală, de mai multe ori, în habele de amestecare. Se asemenea, se urmărește omogenizarea compozitionei rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală
- Etapa 7: Depozitarea gudronului stabilizat in situ, în batal pregătit prin impermeabilizare cu geomembrane și montare a unei instalații de drenare a apei.
- Etapa 8: Acoperirea/inchiderea amplasamentului, poate începe și desfășura secvențial, odată cu stabilizarea unei zone de lucru și crearea alteia prin mutarea palplanșelor, reducând astfel sistematic zonele din batal expuse pătrunderii apelor de suprafață și a precipitațiilor.
- După tratarea gudronului din prima zonă de lucru, se repeta procedeul pe rând, pentru gudronul din fiecare dintre următoarele zone de lucru.
- Se montează instalația de drenaj cu captarea apelor pluviale în niște rezervoare, pentru analiza și tratarea acestora, în cazul în care se constată depășiri ale concentrației poluanților peste valorile maxime admise.

AVANTAJELE INVENTIEI

Avantajul compozitionei conform invenției, față de alte soluții tehnice cunoscute, este acela că compozitia aplicată gudronului acid produce stabilizarea gudronului, încapsularea poluanților... Avantajele soluției tehnice propuse pentru stabilizarea gudroanelor acide in-situ sunt reprezentate de eliminarea costurilor cu manipularea, transportul, depozitarea în alte locuri decât în spațiile inițiale în care se găsește depozitat gudronul acid, respectiv în batale. De asemenea, gudronul poate fi depozitat și în locurile din care se excavă în vederea tratării, cu condiția montării unei geomembrane care să impermeabilizeze definitiv gudronul acid stabilizat și încapsulat.

Prin aceasta soluție tehnică, se elimină pe termen lung posibilitatea poluării tuturor factorilor de mediu, batalele în care se depozitează fiind spații sigure pentru mediu.

Avantajele prezentei invenții față de incinerare sunt eliminarea costurilor legate de transport și incinerare.

DESCRIEREA PE SCURT A FIGURILOR

- Fig. 1 – Batal 17 - valorile pH înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 2 – Batal 17 - valorile clorurilor înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 3 – Batal 17 - valorile sulfatilor înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 4 – Batal 17 - valorile TDS înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 5 – Batal 17 - valorile DOC înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 6 – Batal 17 - valorile TOC înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 7 – Batal 17 - valorile As înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 8 – Batal 17 - valorile Cd înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 9 – Batal 17 - valorile Cr total înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 10 – Batal 17 - valorile Cu înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 11 – Batal 17 - valorile Ni înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 12 – Batal 17 - valorile Pb înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 13 – Batal 17 - valorile Ba înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 14 – Batal 17 - valorile Zn înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 15 – Batal 19 - valorile pH înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 16 – Batal 19 - valorile clorurilor înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 17 – Batal 19 - valorile sulfatilor înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 18 – Batal 19 - valorile TDS înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 19 – Batal 19 - valorile DOC înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 20 – Batal 19 - valorile TOC înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 21 – Batal 19 - valorile As înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 22 – Batal 19 - valorile Cd înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 23 – Batal 19 - valorile Cr total înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 24 – Batal 19 - valorile Cu înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 25 – Batal 19 - valorile Ni înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 26 – Batal 19 - valorile Pb înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 27 – Batal 19 - valorile Ba înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 28 – Batal 19 - valorile Zn înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 29 – Batal 20 - valorile pH înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 30 – Batal 20 - valorile clorurilor înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 31 – Batal 20 - valorile sulfatilor înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 32 – Batal 20 - valorile TDS înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 33 – Batal 20 - valorile DOC înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 34 – Batal 20 - valorile TOC înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 35 – Batal 20 - valorile As înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 36 – Batal 20 - valorile Cd înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 37 – Batal 20 - valorile Cr total înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 38 – Batal 20 - valorile Cu înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 39 – Batal 20 - valorile Ni înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 40 – Batal 20 - valorile Pb înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 41 – Batal 20 - valorile Ba înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 42 – Batal 20 - valorile Zn înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 43 – Batal 7-12 - valorile pH înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 44 – Batal 7-12 - valorile clorurilor înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 45 – Batal 7-12 - valorile sulfatilor înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 46 – Batal 7-12 - valorile TDS înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 47 – Batal 7-12 - valorile DOC înainte și după tratamentul conform invenției
Fig. 48 – Batal 7-12 - valorile TOC înainte și după tratamentul conform invenției

- Fig. 49 – Batal 7-12 - valorile As înainte și după tratamentul conform invenției
 Fig. 50 – Batal 7-12 - valorile Cd înainte și după tratamentul conform invenției
 Fig. 51 – Batal 7-12 - valorile Cr total înainte și după tratamentul conform invenției
 Fig. 52 – Batal 7-12 - valorile Cu înainte și după tratamentul conform invenției
 Fig. 53 – Batal 7-12 - valorile Ni înainte și după tratamentul conform invenției
 Fig. 54 – Batal 7-12 - valorile Pb înainte și după tratamentul conform invenției
 Fig. 55 – Batal 7-12 - valorile Ba înainte și după tratamentul conform invenției
 Fig. 56 – Batal 7-12 - valorile Zn înainte și după tratamentul conform invenției

PREZENTAREA ÎN DETALIU A INVENTIEI, CU CEL PUȚIN UN EXEMPLU DE REALIZARE

În vederea stabilizării și încapsulării gudronului acid, pentru ca acesta să îndeplinească cerințele Ordinului 95/2005 și să poată fi depozitat, s-au efectuat următoarele tratamente:

- fiind gudroane acide, valorile pH-lui variază între 0,3 — 1. Pentru a putea stabiliza gudronul se impune neutralizarea acestuia cu var hidratat prin aducerea pH-lui la valori alcaline (pH= 9-10) și trecerea metalelor în combinații hidrosolubile.
- această reacție de neutralizare, care este exotermă, produce, pe lângă aducerea pH-ului la valori alcaline, și modificări ale compușilor care sublimează (ex. naftalina), precum și modificări ale structurilor catenelor de carbon (prin micșorarea acestora).
- operațiunea de neutralizare este obligatorie, fiind și cerința legală în toate statele UE pentru manipularea, transportul gudroanelor acide în vederea depozitării sau eliminării acestora.

Compoziția pentru neutralizarea și încapsularea gudronului acid cuprinde în procente de masă:

- detergent emulgator: 1-2%
- oxid de calciu: 3-8%
- oxid de magneziu 0,1-2%
- bentonită: 1-2,8%
- nisip: 2-5%
- ciment 3-20%
- aditivi de întărire 1%
- absorbant 1% - 5%
- hidroxid de sodiu 1% - 10%
- optional, metasilicat de sodiu 0,3-0,8%, când gudronul acid conține multă apă.

Restul până la 100% este reprezentat de gudronul acid supus stabilizării.

Detergentul emulgator are rolul de a stabiliza pH-ul și de a obține un amestec omogen al gudronului stabilizat

Oxidul de calciu/magneziu are un efect de neutralizare a gudronului acid.

Pe lângă neutralizarea pH-ului, oxidul de calciu sau magneziu și emulgatorul se folosesc și pentru a trece metalele din faza volatilă într-o fază stabilă.

Bentonita și cimentul sunt utilizate pentru întărirea/capsularea gudronului acid.

Absorbantul este utilizat în cazul în care este necesară micșorarea volumului gudronului tratat. Hidroxid de sodiu se utilizează pentru neutralizarea gudronului, dar reacția este puternic exotermă.

Metasilicatul se utilizează optional, cu efect de eliminare a apei.

După finalizarea tratamentului, gudronul stabilizat se prezintă sub formă de bloc compactat, iar valorile poluanților identificați în levigatul acestuia se încadrează în valorile maxime admise conform Ordinului 95/2005. Se obține un material stabilizat și încapsulat, cu permeabilitate redusă, levigabilitate scăzută și rezistență moderată spre înaltă, care îndeplinește toate criteriile de performanță.

COMPOZIȚIA conform invenției a fost aplicată la gudronul acid din patru batale având următoarele caracteristici:

Caracteristică	Batal 17	Batal 19	Batal 20	Batal 7-12
Suprafața batal (m ²)	10000	10000	7000	18000
Adâncime gudron acid (m)	4	4	2	3
Volum gudron acid (m ³)	40000	40000	14000	54000
Adâncime gudron contaminat (m)	3,5	3,5	2	2,5
Volum gudron contaminat (m ³)	35000	35000	14000	45000

Din batalele 17, 19, 20 și 7-12 s-au prelevat probe de gudron acid și s-a determinat compoziția acestora, urmărind următorii indicatori: pH, THP, metale grele, cloruri, DOC, sulfati, TDS, TOC și compararea acestora cu valorile limită impuse de Ordinul nr. 95/2005.

Adâncimea de prelevare s-a încadrat în intervalul cca. 5 -30 cm pentru toate amplasamentele.

După introducerea gudronului acid într-o stație de tratare conectată la o stație de captare a gazelor, acesta se amestecă și se omogenizează. În funcție de valoarea THP-ului, pH-ului și a concentrațiilor metalelor, se va aplica una dintre următoarele rețete:

Ingrident	Rețeta 1	Rețeta 2	Rețeta 3
Metasilicat de Sodiu	0,30%	0,50%	0,80%
Detergent emulgator	1%	3,5%	4,0%
Oxid de Calciu	8%	3,00%	7,00%
Oxid de magneziu	0,1%	0,2%	0,3%
Bentonită	1%	2%	2,8%
Nisip	2%	5%	3%
Ciment	3%	5%	8%
Aditivi de întărire	1%	1%	1%
Absorbant	1%	1%	1%
Hidroxid de Sodiu	1%	1%	1%

Pentru gudroane cu valori mari ale pH și valori mici ale THP, se aplică rețeta 1. Pentru gudroane cu valori mici ale pH și valori mari ale THP se utilizează, de regulă, rețeta 3. Pentru gudroanele cu valori medii, rețeta 2. Totuși, eficiența rețetei este influențată nu numai de valorile THP și pH, ci și de ceilalți indicatori, inclusiv concentrațiile diverselor metale. De aceea, în cazul în care aplicarea rețetei aleasă nu dă rezultatele așteptate și nu scade parametrii sub limitele

prevăzute în Ordinul 95/2005, se alege una dintre celelalte două rețete. În cazul în care nici cea de-a doua rețetă nu dă rezultatele scontate, se utilizează cea de-a treia rețetă.

EXEMPLUL 1

În urma investigațiilor realizate pe probele prelevate de pe amplasamentul Batalului nr.17 s-a constatat că gudronul acid nu are o compoziție uniformă, valorile principalilor indicatori analizați fiind cuprinse astfel:

- THP cuprins între 24031- 298446 mg/kg s.u.
- Metale cuprinse cu valori peste limitele admise:
 - Cadmiu de la valori sub limita de cantificare <LQ(0,2) la 4 mg/kg s.u.
 - Plumb între 45- 4978 mg/kg s.u.
 - Cupru între 3 – 701 mg/kg s.u.
 - Crom total între 6-152 mg/kg s.u.
 - Arsen între 11 – 419 mg/kg s.u.
 - Nichel între 1 – 310 mg/kg s.u.
 - Mercur de la valori înregistrate sub limita de cantificare a metodei de determinare <0,9 la 1 mg/kg s.u.
 - Zn între 9 – 62 mg/kg s.u.
 - Molibden de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) la 38 mg/kg s.u.
 - Bariu de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) la 825 mg/kg s.u.
 - Seleniu de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) la 3 mg/kg s.u.
 - Stibiu de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) la 41 mg/kg s.u.

Valorile înregistrate pentru levigatul din gudronul acid sunt:

- pH între 0,35 – 2,03
- Cloruri între 51,47 – 2752,05 mg/kg s.u
- Sulfați între 172,71 – 85708,08 mg/kg s.u
- TDS între 4647,5 – 143767,99 mg/kg s.u.
- DOC între 343,16 – 3751,92 mg/kg s.u.
- TOC între 2,1 – 9,2 %
- Arsen între 0,6 – 82 mg/kg s.u.
- Cadmiu de la valori sub limita de cantificare <0,0004 (LQ) la valori de 0,015 mg/kg s.u.
- Crom total între 0,14 – 22,66 mg/kg s.u.
- Cupru între 0,23 – 23,41 mg/kg s.u.
- Nichel între 0,23 – 34,37 mg/kg s.u.
- Plumb între 2,63 - 312 mg/kg s.u.
- Bariu de la valori sub limita de cantificare <0,002(LQ) la valori de 520 mg/kg s.u.
- Molibden de la valori înregistrate sub limita de cantificare a metodei de determinare

- <0,002 la 1 mg/kg s.u.
- Stibiu de la valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,002 la 9 mg/kg s.u.
 - Seleniu cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,002 mg/kg s.u.
 - Zinc între 0,6 – 33 mg/kg s.u.
 - Mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,003 mg/kg s.u.

După aplicarea rețetelor conform invenției s-a constatat o scădere semnificativă a parametrilor și încadrarea în normele prevăzute de Ordinul nr. 95/2005. Valorile obținute sunt sintetizate în tabelul nr. 1.

Tabel 1

Cod proba	Reteta folosita	pH	Cloruri	Sulfati	TDS	DOC	TOC	As	Cd	Crt	Cu	Ni	Pb	Ba	Molibden	Stibiu	Seleniu	Zn	Hg
223 Reteta 2	8,7/21,6°C	65,04	1264,69	5633,07	568,81	31,00	0,30	0,00	0,06	0,02	0,01	0,04	1,23	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003	
225 Reteta 3	8,3/21,5	113,28	1112,94	4308,16	1164,07	5,90	1,14	0,00	0,13	0,10	0,08	0,16	1,16	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003	
228 Reteta 3	9,1/21,4	144,39	1480,59	7242,96	1088,04	4,80	0,18	0,00	0,01	0,39	<LQ(0,002)	0,05	0,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,10	<0,0003	
229 Reteta 3	8,5/21,6	166,22	4494,67	4136,03	1053,60	5,40	0,18	0,00	,002	0,03	<LQ(0,002)	0,03	2,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,10	<0,0003	
235 Reteta 2	9,2/21,4	150,12	1328,76	5536,51	665,28	4,20	0,36	0,00	0,02	0,10	<LQ(0,002)	0,15	0,02	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,82	<0,0003	
237 Reteta 3	9,1/21,5	405,15	1946,00	8895,00	1827,00	6,90	0,10	0,00	0,02	0,16	,03	0,09	1,90	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,10	<0,0003	
240 Reteta 3	8,2/21,6	174,23	2535,96	11962,09	1463,00	5,40	0,18	0,00	0,01	0,03	<LQ(0,002)	0,07	0,02	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,45	<0,0003	
241 Reteta 1	8,9/21,6	163,73	303,29	5767,87	313,05	2,50	0,37	0,00	,002	0,03	<LQ(0,002)	0,04	28,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	11,00	<0,0003	
243 Reteta 1	8,3/21,7	141,00	163,00	6730,00	248,00	1,80	0,17	0,00	0,01	0,01	<LQ(0,002)	0,03	8,63	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,20	<0,0003	
254 Reteta 1	8,6/21,5	133,28	382,91	3274,52	396,00	2,40	0,17	0,01	,002	0,01	<LQ(0,002)	0,25	2,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,30	<0,0003	
248 Reteta 1	8,6/21,6	203,68	518,70	6853,18	224,00	1,30	0,18	0,00	0,00	0,01	<LQ(0,002)	0,05	14,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,96	<0,0003	
252 Reteta 2	8,4/21,6	110,73	2630,53	6160,49	532,00	2,20	0,19	0,00	0,10	0,03	,02	0,04	5,20	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	6,30	<0,0003	
255 Reteta 2	8,7/21,4	152,71	1131,61	4700,29	617,00	3,20	0,12	0,00	0,00	0,01	<LQ(0,002)	0,03	11,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003	
265 Reteta 3	8,6/21,6	158,21	323,63	6511,86	1302,35	5,40	0,24	0,00	0,00	0,02	<LQ(0,002)	0,03	10,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003	
273 Reteta 1	8,9/21,6	119,89	399,37	6238,95	299,00	2,40	0,20	0,00	0,19	0,06	0,04	0,10	9,00	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,50	<0,0003	
275 Reteta 1	8,7/21,6	148,11	60,27	3925,97	243,23	2,30	0,12	0,00	0,02	0,02	<LQ(0,002)	0,06	2,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	3,10	<0,0003	
282 Reteta 1	8,6/21,6°C	98,09	831,97	3760,93	343,48	3,40	0,38	0,00	0,05	0,02	<LQ(0,002)	0,02	1,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,40	<0,0003	
283 Reteta 1	9,0/21,6	89,95	61,01	2796,93	228,00	1,30	0,16	0,00	0,06	0,02	<LQ(0,002)	0,03	0,90	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,60	<0,0003	
284 Reteta 1	8,9/21,4	17,26	92,35	791,81	209,00	0,25	4,40	0,00	0,03	0,00	<LQ(0,002)	0,04	0,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003	
288 Reteta 2	8,8/21,4	460,00	2111,00	7715,00	558,00	4,10	0,84	0,01	0,52	0,26	1,00	1,40	1,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,30	<0,0003	
295 Reteta 1	9,1/21,4	241,79	879,95	4560,89	303,00	2,10	0,84	0,01	0,03	0,04	<LQ(0,002)	0,11	4,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,00	<0,0003	
298 Reteta 3	8,8/21,5	170,67	1762,46	5836,41	1251,00	5,90	0,35	0,00	0,15	0,27	,05	0,12	2,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003	
301 Reteta 1	8,8/21,6	128,24	779,94	5477,08	422,00	5,10	0,14	0,00	0,02	0,11	0,00	0,10	3,50	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,10	<0,0003	
310 Reteta 1	8,7/21,6	310,68	4128,50	11898,66	482,00	3,10	0,43	0,01	0,18	0,05	0,12	3,32	3,10	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,50	<0,0003	
311 Reteta 1	9,3/21,7	136,25	647,80	3681,44	369,00	2,80	0,19	0,00	0,01	0,12	0,02	0,07	9,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,30	<0,0003	
324 Reteta 1	8,7/21,6	126,89	62,58	7623,85	304,00	1,40	0,23	0,00	0,02	0,10	0,03	0,23	4,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,60	<0,0003	
326 Reteta 1	8,8/21,4	21,46	88,12	3022,68	224,00	1,40	0,34	0,00	0,05	0,03	0,03	0,07	3,20	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,30	<0,0003	
327 Reteta 2	8,7/21,6	308,00	2640,00	8718,00	727,00	5,10	0,47	0,00	0,03	0,06	0,08	0,10	3,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003	
333 Reteta 1	8,9/21,5	186,75	314,25	4418,34	408,00	2,30	0,18	0,00	0,02	0,05	0,00	0,05	2,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003	
334 Reteta 1	9,1/21,5	45,29	327,33	8138,00	327,00	1,10	0,19	0,01	0,00	0,02	<LQ(0,002)	0,03	5,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,90	<0,0003	
336 Reteta 1	8,6/21,5	79,34	1311,00	5848,90	289,00	2,40	0,43	0,00	0,26	0,04	0,04	0,07	7,60	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,78	<0,0003	
339 Reteta 2	8,7/21,7	152,00	243,00	3080,00	644,00	3,50	0,27	0,00	0,01	0,00	<LQ(0,002)	0,01	8,70	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,90	<0,0003	
340 Reteta 1	9,1/21,7	283,96	185,15	5698,78	458,00	3,50	0,23	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	6,80	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	4,50	<0,0003	
351 Reteta 2	8,9/21,7	60,47	334,12	3784,60	658,00	4,20	0,30	0,00	0,09	0,01	0,03	0,30	6,20	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	1,40	<0,0003	
357 Reteta 1	8,9/21,4	28,60	343,90	1899,00	414,00	3,60	0,39	0,00	0,03	0,03	0,07	0,07	4,60	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	21,70	<0,0003	
358 Reteta 1	9,1/21,4	130,77	731,79	4096,13	412,00	2,60	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	6,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	2,20	<0,0003	
361 Reteta 2	8,8/21,7	153,68	183,37	4071,43	528,00	2,30	0,20	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	6,40	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	<LQ(0,002)	0,80	<0,0003	

EXEMPLUL 2

În urma investigațiilor realizate pe probele prelevate de pe amplasamentul batalului nr. 19, s-a constatat că gudronul acid nu are o compoziție uniformă, valorile principalilor indicatori analizați fiind cuprinse astfel:

- THP cuprins între 46881 – 344213 mg/kg s.u.
- Metale cuprinse cu valori peste limitele admise:

- Cadmiu de la valori sub limita de cuantificare <LQ(0,2) la 4 mg/kg s.u.;
- Plumb între 46 – 1213 mg/kg s.u.
- Cupru între 2 – 191 mg/kg s.u.
- Crom total între 0 – 117 mg/kg s.u.
- Arsen între 8 – 174 mg/kg s.u.
- Nichel între 5 – 189 mg/kg s.u.
- Mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,9 mg/kg s.u.
- Zn între 5 – 62 mg/kg s.u.
- Molibden de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) la 3 mg/kg s.u.
- Bariu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) la valori 1081 mg/kg s.u.
- Seleniu cu valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) mg/kg s.u.
- Stibiu de la valori sub limita de cuantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) la 30 mg/kg s.u.

Valorile înregistrate pentru levigatul din gudronul acid (înainte de tratament) sunt:

- pH între 0,62 - 3,05
- Cloruri între 89 – 2938 mg/kg s.u
- Sulfați între 368 – 40368 mg/kg s.u
- TDS între 3166 – 319526 mg/kg s.u.
- DOC între 121-3216 mg/kg s.u.
- TOC între 0,5 – 8,9 %
- Arsen între 2,17 - 16,36 mg/kg s.u.
- Cadmiu între 0,003 – 5,27 mg/kg s.u.
- Crom cu valori între 0,055 – 5,96 mg/kg s.u.
- Cupru cu valori între 0,73-5,81 mg/kg s.u.
- Nichel c u valori între 0,99 de 9,80 mg/kg s.u.
- Plumb între 0,41-10,58 mg/kg s.u.
- Zinc între 0,6 – 22 mg/kg s.u.
- Bariu de la valori sub limita de cuantificare <0,002(LQ) la valori de 301 mg/kg s.u.
- Molibden de la valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,002 la 1 mg/kg s.u.
- Stibiu de la valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,002 la 9 mg/kg s.u.
- Seleniu cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,002 mg/kg s.u.
- Zinc intre 0,6-7,4 mg/kg s.u.
- Mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,003 mg/kg s.u.

După aplicarea rețetelor conform invenției s-a constatat o scădere semnificativă a parametrilor și încadrarea în normele prevăzute de Ordinul nr. 95/2005. Valorile obținute sunt sintetizate în tabelul nr. 2:

Tabel 2

Cod probă	Reteta	pH	Cloruri	Sulfati	TDS	DOC	TOC	As	Cd	Ct	Cu	Ni	Pb	Ba	Molibden	Stibiu	Seleniu	Zn	Hg
407	Reteta I	9,2/21,6°C	161,000	1159,000	3603,000	355,000	1,775	0,985	0,014	0,521	0,111	0,222	0,500	3,200	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,150	<LOQ(0,003)	
413	Reteta 2	9,3/21,5°C	148,000	688,000	6854,000	609,000	3,045	0,244	0,009	0,109	0,080	0,059	0,000	2,600	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,440	<LOQ(0,003)	
415	Reteta 2	9,1/21,5°C	559,000	2798,000	13734,000	771,000	3,855	0,751	0,011	0,169	0,109	0,194	0,100	2,500	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,300	<LOQ(0,003)	
422	Reteta 3	9,4/21,6°C	233,000	504,000	6953,000	1016,000	5,080	0,482	0,007	1,222	0,175	0,120	0,000	1,400	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,150	<LOQ(0,003)	
424	Reteta 2	9,5/21,6°C	145,000	617,000	4951,000	781,000	3,905	0,675	0,016	0,783	0,235	0,245	0,200	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,950	<LOQ(0,003)	
430	Reteta 2	8,9/21,5°C	210,000	684,000	4393,000	649,000	3,245	0,280	0,003	0,082	0,033	0,029	0,100	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,750	<LOQ(0,003)	
437	Reteta 2	8,9/21,7°C	89,000	925,000	2745,000	526,000	2,630	0,299	0,006	0,226	0,029	0,066	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,700	<LOQ(0,003)	
438	Reteta 2	9,1/21,7°C	324,000	489,000	3128,000	777,000	3,885	0,243	0,005	0,237	0,041	0,042	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,680	<LOQ(0,003)	
443	Reteta 2	9,3/21,7°C	201,000	669,000	2792,000	592,000	2,960	0,171	0,012	0,316	0,114	0,172	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,740	<LOQ(0,003)	
448	Reteta 2	9,1/21,7°C	134,000	584,000	2744,000	679,000	3,395	0,203	0,008	0,259	0,071	0,052	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,750	<LOQ(0,003)	
449	Reteta 2	9,2/21,7°C	250,000	1804,000	3562,000	884,000	4,420	0,394	0,006	0,276	0,051	0,026	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,770	<LOQ(0,003)	
454	Reteta 2	9,2/21,8°C	141,000	677,000	4901,000	802,000	4,010	0,630	0,010	0,403	0,062	0,099	0,100	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,080	<LOQ(0,003)	
455	Reteta 3	9,2/21,7°C	244,000	3151,000	4412,000	1303,000	6,515	0,310	0,008	0,260	0,053	0,085	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,080	<LOQ(0,003)	
462	Reteta 3	8,9/21,7°C	115,000	1575,000	4375,000	1575,000	7,875	0,429	0,006	0,260	0,036	0,042	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,160	<LOQ(0,003)	
465	Reteta 3	8,9/21,7°C	244,000	2167,000	8140,000	1037,000	5,185	0,441	0,009	0,475	0,065	0,139	0,400	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,890	<LOQ(0,003)	
470	Reteta I	9,2/21,7°C	386,000	1414,000	4778,000	343,000	1,715	0,144	0,003	0,222	0,090	0,080	0,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,440	<LOQ(0,003)	
471	Reteta 2	9,0/21,7°C	275,000	1140,000	3024,000	620,000	3,100	0,605	0,012	0,443	0,119	0,089	0,310	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,400	<LOQ(0,003)	
476	Reteta I	9,4/22°C	171,000	890,000	2137,000	211,000	1,055	0,439	0,011	0,300	0,132	0,086	0,050	1,214	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,360	<LOQ(0,003)	
477	Reteta 3	9,2/22°C	531,000	2795,000	5918,000	1274,000	6,370	2,025	0,014	0,493	0,137	0,329	0,290	1,265	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,400	<LOQ(0,003)	
478	Reteta I	9,0/22°C	149,000	1163,000	3284,000	215,000	1,075	0,487	0,011	0,263	0,110	0,076	0,050	1,250	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,734	<LOQ(0,003)	
486	Reteta I	9,4/22°C	211,000	473,000	2633,000	220,000	1,100	0,401	0,006	0,216	0,110	0,028	0,050	1,420	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,544	<LOQ(0,003)	
488	Reteta 2	9,5/22°C	370,000	770,000	4852,000	627,000	3,135	1,034	0,015	1,593	0,459	0,312	0,350	1,760	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,650	<LOQ(0,003)	
490	Reteta I	9,3/22°C	172,000	636,000	3861,000	478,000	2,390	0,188	0,005	0,136	0,459	0,019	0,020	0,460	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,320	<LOQ(0,003)	
492	Reteta 2	9,5/22°C	220,000	516,000	2523,000	1088,000	5,440	1,650	0,012	1,992	0,585	0,324	0,710	1,504	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,550	<LOQ(0,003)	
494	Reteta I	9,3/22°C	124,000	605,000	2391,000	470,000	2,350	0,361	0,005	0,222	0,092	0,050	0,040	1,345	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,050	<LOQ(0,003)	
505	Reteta 1	9,3/22°C	659,000	4412,000	7901,000	394,000	1,970	0,235	0,009	0,087	0,051	0,102	0,040	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,150	<LOQ(0,003)	
507	Reteta 3	9,0/22°C	255,000	3230,000	7736,000	1750,000	8,750	1,736	0,021	0,387	0,196	0,387	0,230	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,754	<LOQ(0,003)	
511	Reteta 2	9,1/21,9°C	276,000	714,000	2554,000	920,000	4,600	0,444	0,007	0,247	0,062	0,096	0,070	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,848	<LOQ(0,003)	
519	Reteta 1	9,3/22°C	302,000	614,000	2838,000	478,000	2,390	0,454	0,008	0,549	0,047	0,089	0,080	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,482	<LOQ(0,003)	
520	Reteta 2	9,0/21,8°C	327,000	805,000	3377,000	937,000	4,685	0,314	0,005	0,165	0,037	0,018	0,090	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,526	<LOQ(0,003)	
525	Reteta 3	9,2/21,8°C	252,000	962,000	2903,000	1030,000	5,150	0,160	0,004	0,098	0,015	0,035	0,040	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,554	<LOQ(0,003)	
528	Reteta 3	9,3/22°C	216,000	1416,000	7936,000	1125,000	5,650	0,338	0,007	0,296	0,105	0,116	0,110	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,518	<LOQ(0,003)	
530	Reteta 2	9,1/22°C	356,000	929,000	4743,000	711,000	3,550	0,355	0,007	0,270	0,079	0,104	0,030	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,255	<LOQ(0,003)	
534	Reteta 1	9,3/22°C	542,000	1896,000	6031,000	153,000	0,765	1,402	0,016	1,211	0,403	0,384	0,570	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,450	<LOQ(0,003)	
541	Reteta 3	9,1/22°C	249,000	1860,000	5136,000	1020,000	5,100	0,214	0,007	0,433	0,077	0,073	0,080	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,240	<LOQ(0,003)	
543	Reteta 2	9,0/22°C	319,000	1139,000	3291,000	908,000	4,540	0,361	0,005	0,534	0,024	0,053	0,080	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,400	<LOQ(0,003)	
550	Reteta 2	9,2/22°C	158,000	573,000	3165,000	943,000	4,715	0,132	0,005	0,128	0,018	0,034	0,050	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,115	<LOQ(0,003)	
554	Reteta 2	9,4/22°C	233,000	913,000	4607,000	698,000	3,490	0,237	0,003	0,070	0,018	0,012	0,070	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,510	<LOQ(0,003)	
556	Reteta 2	9,2/22°C	353,000	868,000	3506,000	650,000	3,250	0,457	0,003	0,415	0,055	0,060	0,030	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,245	<LOQ(0,003)	
559	Reteta 3	9,0/22°C	924,000	2854,000	6352,000	1321,000	6,605	0,327	0,012	0,590	0,070	0,092	0,070	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,450	<LOQ(0,003)	
561	Reteta 2	9,1/22°C	360,000	599,000	2787,000	635,000	3,175	0,271	0,009	0,613	0,083	0,112	0,090	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,405	<LOQ(0,003)	
562	Reteta 3	9,4/22°C	278,000	1601,000	5145,000	1481,000	7,405	0,649	0,012	0,629	0,285	0,163	1,030	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,845	<LOQ(0,003)	

EXEMPLUL 3

În urma investigațiilor realizate pe probele prelevate de pe amplasamentul batalului nr. 3, s-a constatat că gudronul acid nu are o compoziție uniformă, valorile principalilor indicatori analizați fiind cuprinse astfel:

- THP cuprins între 32273 - 222967 mg/kg s.u.
- Metale cuprinse cu valori peste limitele admise:
 - Cadmiu de la valori sub limita de cantificare <LQ(0,2) la valori de 6 mg/kg s.u.;
 - Plumb între 32 - 434 mg/kg s.u.
 - Cupru între 4 – 115 mg/kg s.u.
 - Crom total de la valori sub limita de cantificare <LOQ (0,5) la 133 mg/kg s.u.

- Arsen între 1-34 mg/kg s.u.
- Nichel între 1-28 mg/kg s.u.
- Mercur cu valori înregistrate sub limita de cantificare a metodei de determinare <0,9 mg/kg s.u.
- Zn intre 2 - 93 mg/kg s.u.
- Molibden de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) mg/kg s.u. la valori 5 mg/kg s.u.
- Bariu de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) la valori 359 mg/kg s.u.
- Seleniu de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) mg/kg s.u. la valori de 1 mg/kg s.u.
- Stibiu de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <LQ(0,5) mg/kg s.u. la valori de 26 mg/kg s.u.

Valorile înregistrate pentru levigatul din gudronul acid (înainte de tratament) sunt:

- pH intre 0,88 - 3,12
- Cloruri intre 56 - 1227 mg/kg s.u
- Sulfati intre 707-20053 mg/kg s.u
- TDS intre 2406 – 60249 mg/kg s.u.
- DOC intre 106-1555 mg/kg s.u.
- TOC intre 0,22 – 8,86 %
- Arsen intre 0,19 – 6,27 mg/kg s.u.
- Cadmiu intre 0,010 – 0,09 mg/kg s.u.
- Crom cu valori intre 0,10 – 6,97 mg/kg s.u.
- Cupru cu valori intre 0,03 – 5,23 mg/kg s.u.
- Nichel cu valori intre 0,11 – 8,17 mg/kg s.u.
- Plumb intre 0,15-4,71 mg/kg s.u.
- Bariu de la valori sub limita de cantificare <0,002(LQ) la valori de 154 mg/kg s.u.
- Molibden de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <0,002 mg/kg s.u. la valori de 1 mg/kg s.u.
- Stibiu de la valori sub limita de cantificare a metodei de determinare <0,002 mg/kg s.u. la 0,9 mg/kg s.u.
- Seleniu cu valori înregistrate sub limita de cantificare a metodei de determinare <0,002 mg/kg s.u.
- Zinc intre 0,03 – 13,62 mg/kg s.u.
- Mercur cu valori înregistrate sub limita de cantificare a metodei de determinare <0,003 mg/kg s.u.

După aplicarea rețetelor conform invenției s-a constatat o scădere semnificativă a parametrilor și încadrarea în normele prevăzute de Ordinul nr. 95/2005. Valorile obținute sunt sintetizate în tabelul nr. 3:

Tabel 3

Cod	Retea	pH	Cloruri	Sulfati	TDS	DOC	TOC	As	Cd	Crt	Cu	Ni	Pb	Ba	Molibden	Stibiu	Seleniu	Zn	Hg
597	Reteta 1	9,2/21,6°C	109,000	379,000	2274,000	173,000	1,400	0,280	<LOQ(0,002)	0,039	0,014	1,220	0,960	12,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,160	<LOQ(0,003)
604	Reteta 2	9,1/21,7°C	171,000	1175,000	9330,000	804,000	4,100	0,150	0,008	0,330	0,120	0,090	0,220	29,000	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,900	<LOQ(0,003)
608	Reteta 2	9,6/21,7°C	205,000	1921,000	10337,000	645,000	3,700	0,900	<LOQ(0,002)	0,210	0,009	0,470	0,052	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,460	<LOQ(0,003)
613	Reteta 1	9,54/21,7°C	105,000	713,000	3669,000	293,000	3,100	3,270	0,006	3,000	0,330	3,920	0,110	1,140	0,022	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,170	<LOQ(0,003)
618	Reteta 2	8,92/21,8°C	145,000	1125,000	12837,000	671,000	3,900	1,200	<LOQ(0,002)	0,900	0,085	1,140	0,054	2,190	0,030	0,070	<LOQ(0,002)	3,470	<LOQ(0,003)
621	Reteta 1	9,33/21,9°C	167,000	337,000	7987,000	131,000	0,900	1,060	0,009	0,820	0,110	1,310	0,096	<LOQ(0,002)	0,096	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,170	<LOQ(0,003)
626	Reteta 2	9,1/21,7°C	208,000	2392,000	13700,000	685,000	3,900	0,060	0,020	0,072	0,150	1,360	0,180	1,660	0,010	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,140	<LOQ(0,003)
629	Reteta 1	9,13/21,8°C	148,000	687,000	8777,000	262,000	1,200	0,140	<LOQ(0,002)	0,220	0,030	0,150	0,085	0,240	0,360	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,510	<LOQ(0,003)
636	Reteta 1	9,4/21,7°C	122,000	2091,000	6273,000	341,000	2,900	1,110	0,024	1,090	0,072	0,044	0,290	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,550	<LOQ(0,003)
641	Reteta 1	8,85/21,7°C	101,000	290,000	2762,000	197,000	0,800	1,470	<LOQ(0,002)	1,140	0,069	0,044	0,018	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,650	<LOQ(0,003)
644	Reteta 2	9,4/21,7°C	152,000	3477,000	14011,000	763,000	4,100	3,770	0,030	1,130	0,055	1,240	0,036	<LOQ(0,002)	0,810	0,088	<LOQ(0,002)	1,130	<LOQ(0,003)
645	Reteta 1	9,47/21,7°C	108,000	311,000	6563,000	118,000	0,600	2,140	<LOQ(0,002)	1,080	0,240	1,190	0,170	<LOQ(0,002)	0,330	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,660	<LOQ(0,003)
652	Reteta 2	8,88/21,7°C	161,000	3175,000	14639,000	507,000	4,700	1,120	<LOQ(0,002)	0,082	0,210	1,460	0,041	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,320	<LOQ(0,003)
655	Reteta 1	9,19/21,6°C	73,000	396,000	2268,000	231,000	1,200	1,940	<LOQ(0,002)	1,140	1,130	0,780	0,310	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,290	<LOQ(0,003)
658	Reteta 2	9,1/21,7°C	178,000	1367,000	4504,000	809,000	4,700	1,240	<LOQ(0,002)	1,600	2,110	1,350	1,730	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,010	<LOQ(0,003)
659	Reteta 1	9,3/21,8°C	95,000	229,000	10578,000	174,000	1,200	0,920	0,030	0,420	0,170	1,320	0,096	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,470	<LOQ(0,003)
666	Reteta 3	9,43/21,9°C	184,000	3562,000	13816,000	1007,000	4,900	0,950	<LOQ(0,002)	0,880	0,060	1,040	0,047	5,120	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,440	<LOQ(0,003)
669	Reteta 1	8,7/21,7°C	121,000	252,000	5031,000	164,000	0,600	1,150	<LOQ(0,002)	1,320	0,085	1,140	0,270	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,490	<LOQ(0,003)
674	Reteta 2	8,9/21,7°C	148,000	1484,000	7858,000	644,000	3,140	1,290	<LOQ(0,002)	1,120	0,180	0,960	0,074	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,190	<LOQ(0,003)
680	Reteta 2	9,6/21,8°C	290,000	1324,000	8355,000	662,000	4,300	1,020	<LOQ(0,002)	1,300	0,074	3,520	0,210	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,020	<LOQ(0,003)
685	Reteta 1	9,7/21,6°C	131,000	1074,000	4672,000	255,000	2,200	1,040	<LOQ(0,002)	1,160	0,330	2,100	0,094	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,190	<LOQ(0,003)
692	Reteta 2	9,43/21,5°C	229,000	2894,000	9082,000	618,000	3,900	0,430	<LOQ(0,002)	1,070	0,470	0,220	0,150	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,015	<LOQ(0,003)
693	Reteta 2	9,3/21,8°C	216,000	2143,000	6550,000	544,000	3,800	0,230	<LOQ(0,002)	1,360	0,370	0,210	0,170	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,020	<LOQ(0,003)

EXEMPLUL 4

În urma investigațiilor realizate pe probele prelevate de pe amplasamentul batalului nr. 4, s-a constatat că gudronul acid nu are o compoziție uniformă, valorile principaliilor indicatori analizați fiind cuprinse astfel:

- THP cuprins între 8000 – 287240 mg/kg s.u.
- Metale cuprinse cu valori peste limitele admise
 - Cadmio între 0 – 4 mg/kg s.u.
 - Plumb între 50 – 208 mg/kg s.u.
 - Cupru între 8 – 77 mg/kg s.u.
 - Crom total între 0 – 4 mg/kg s.u.
 - Arsen între 5 – 53 mg/kg s.u.
 - Nichel între 5 – 94 mg/kg s.u.
 - Mercur între 0-1 mg/kg s.u.
 - Zn între 2 – 64 mg/kg s.u.
 - Molibden între 0 – 6 mg/kg s.u.
 - Bariu între 13 – 146 mg/kg s.u.
 - Seleniu între 0 – 0,6 mg/kg s.u.
 - Stibiu între 10 – 39 mg/kg s.u.

Valorile înregistrate pentru levigatul din gudronul acid (înainte de tratament) sunt:

- pH între 2,87 – 6,41
- Cloruri între 62 – 396 mg/kg s.u
- Sulfati între 231 – 3536 mg/kg s.u
- TDS între 1373 – 16540 mg/kg s.u.
- DOC între 125 – 1778 mg/kg s.u.
- TOC între 0,4 – 7,2 %
- Arsen între 0,3 – 4,88 mg/kg s.u.
- Cadmio între 0,010 – 0,096 mg/kg s.u.
- Crom total între 0,66 – 5,28 mg/kg s.u.
- Cupru între 0,84 – 5,80 mg/kg s.u.

- Nichel intre 0,63 – 5,81 mg/kg s.u.
- Plumb intre 1,49 – 35 mg/kg s.u.
- Bariu intre 3,1 – 44 mg/kg s.u.
- Molibden cu valori sub limita de cuantificare <LOQ(0,002) mg/kg s.u.
- Stibiu cu valori sub limita de cuantificare <LOQ(0,002) mg/kg s.u.
- Seleniu cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,002 mg/kg s.u.
- Zinc intre 1,6 – 29 mg/kg s.u.
- Mercur cu valori înregistrate sub limita de cuantificare a metodei de determinare <0,003 mg/kg s.u.

După aplicarea rețetelor conform invenției s-a constatat o scădere semnificativă a parametrilor și încadrarea în normele prevăzute de Ordinul nr. 95/2005. Valorile obținute sunt sintetizate în tabelul nr. 4:

Tabel 4

Cod	Reteta	proba folosita	pH	Cloruri	Sulfati	TDS	DOC	TOC	As	Cd	Crt	Cu	Ni	Pb	Ba	Molibden	Stibiu	Seleniu	Zn	Hg
696	Reteta 3	9,2/21,7°C	83,000	381,000	1285,000	249,000	1,505	1,300	0,008	1,080	0,998	1,032	2,800	2,005	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,450	<LOQ(0,003)	
697	Reteta 2	9,20/21,7°C	80,000	987,000	2174,000	304,000	1,804	0,439	0,002	0,896	0,923	2,030	2,100	4,420	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,050	<LOQ(0,003)	
700	Reteta 2	9,20/21,7°C	80,000	987,000	2174,000	304,000	1,804	0,439	0,002	0,896	0,923	2,030	2,100	4,420	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,050	<LOQ(0,003)	
702	Reteta 2	9,12/21,6°C	107,000	652,000	1856,000	437,000	2,600	0,150	0,001	0,983	1,001	2,011	1,900	4,452	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,563	<LOQ(0,003)	
703	Reteta 2	9,10/21,7°C	56,000	228,000	781,000	781,000	0,828	0,221	0,001	1,023	1,032	2,083	2,200	1,852	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	0,784	<LOQ(0,003)	
706	Reteta 2	9,24/21,7°C	172,000	765,000	1552,000	338,000	2,030	1,570	0,003	2,080	2,063	2,863	2,000	1,052	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,752	<LOQ(0,003)	
709	Reteta 2		131,000	218,000	1029,000	214,000	2,302	1,110	0,010	1,053	2,110	1,953	1,800	3,563	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,544	<LOQ(0,003)	
712	Reteta 2	8,95/21,6°C	154,000	661,000	1697,000	319,000	1,900	0,632	0,005	0,936	0,943	1,063	1,000	4,124	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,136	<LOQ(0,003)	
713	Reteta 2	9,05/21,6°C	96,000	168,000	629,000	125,000	0,750	0,322	0,001	0,893	0,926	1,357	1,500	5,006	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,153	<LOQ(0,003)	
716	Reteta 2	9,3/21,7°C	196,000	853,000	2058,000	353,000	2,200	1,232	0,009	2,522	1,969	1,827	1,600	5,075	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,140	<LOQ(0,003)	
719	Reteta 3	9,05/21,7°C	85,000	425,000	1030,000	233,000	1,403	2,823	0,005	2,786	2,089	3,432	3,800	20,514	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	12,842	<LOQ(0,003)	
722	Reteta 3	8,95/21,6°C	167,000	1167,000	2498,000	476,000	2,836	3,110	0,009	2,611	2,358	2,731	2,800	3,124	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,758	<LOQ(0,003)	
726	Reteta 3	9,05/21,6°C	146,000	611,000	1682,000	304,000	1,820	2,983	0,010	2,660	2,473	2,233	3,100	8,754	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	12,165	<LOQ(0,003)	
729	Reteta 2	9,4/21,7°C	95,000	268,000	825,000	143,000	0,850	1,893	0,008	2,860	2,940	3,640	3,900	1,115	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,240	<LOQ(0,003)	
732	Reteta 2	9,12/21,6°C	198,000	791,000	2124,000	558,000	3,350	3,143	0,015	2,893	3,123	3,730	3,900	6,121	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	5,241	<LOQ(0,003)	
735	Reteta 2	9,45/21,6°C	123,000	201,000	985,000	145,000	0,850	2,630	0,010	2,830	2,948	3,055	4,600	5,322	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	11,540	<LOQ(0,003)	
740	Reteta 2	8,96/21,7°C	195,000	717,000	1701,000	453,000	2,742	1,230	0,023	3,110	3,523	3,533	4,200	21,754	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,598	<LOQ(0,003)	
742	Reteta 1	8,99/21,7°C	220,000	595,000	1579,000	288,000	1,728	1,662	0,062	2,850	2,984	3,423	5,100	5,864	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,554	<LOQ(0,003)	
743	Reteta 3	9,15/21,7°C	66,000	478,000	1141,000	217,000	1,300	2,104	0,033	2,893	2,983	2,983	3,200	12,458	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,524	<LOQ(0,003)	
748	Reteta 2	9,40/21,8°C	98,000	1353,000	2868,000	789,000	4,745	1,632	0,007	2,201	2,112	3,436	3,300	9,650	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,548	<LOQ(0,003)	
749	Reteta 2	9,34/21,8°C	185,000	298,000	1480,000	175,000	1,050	2,015	0,012	3,321	3,058	3,983	4,823	8,115	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,530	<LOQ(0,003)	
751	Reteta 2	9,40/21,8°C	82,000	423,000	879,000	190,000	1,150	3,330	0,012	3,101	2,983	3,210	4,231	2,111	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,420	<LOQ(0,003)	
754	Reteta 2	9,02/21,7°C	90,000	1034,000	2345,000	455,000	2,750	0,893	0,013	2,986	3,110	2,430	3,216	5,110	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,120	<LOQ(0,003)	
755	Reteta 2	9,35/21,7°C	122,000	540,000	1272,000	248,000	1,490	3,330	0,009	2,227	3,214	2,140	2,200	2,250	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	11,146	<LOQ(0,003)	
758	Reteta 2	9,40/21,7°C	205,000	835,000	1967,000	398,000	2,400	1,823	0,011	2,214	2,220	2,440	2,988	6,520	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	5,875	<LOQ(0,003)	
761	Reteta 2	9,25/21,7°C	78,000	213,000	912,000	122,000	0,700	1,688	0,008	2,523	2,880	2,736	2,893	8,640	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	7,445	<LOQ(0,003)	
764	Reteta 2	9,40/21,8°C	228,000	1432,000	3255,000	871,000	5,220	2,440	0,010	1,987	3,330	3,040	4,210	3,645	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,156	<LOQ(0,003)	
765	Reteta 2	9,25/21,7°C	127,000	295,000	1035,000	206,000	1,120	1,653	0,043	3,100	2,963	3,230	3,330	11,564	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	4,155	<LOQ(0,003)	
768	Reteta 2	9,4/21,7°C	108,000	940,000	1932,000	293,000	1,160	3,568	0,009	1,897	3,230	1,987	2,110	7,564	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,420	<LOQ(0,003)	
770	Reteta 2	9,15/21,7°C	66,000	372,000	1144,000	252,000	1,530	2,253	0,010	2,423	3,110	2,173	3,860	14,250	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,125	<LOQ(0,003)	
771	Reteta 2	9,30/21,7°C	134,000	235,000	864,000	82,000	0,500	1,833	0,009	3,312	2,890	2,731	3,640	5,234	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	5,234	<LOQ(0,003)	
774	Reteta 2	9,25/21,7°C	100,000	472,000	1396,000	216,000	1,290	1,672	0,011	1,321	1,110	2,100	3,340	12,563	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,210	<LOQ(0,003)	
775	Reteta 2	9,3/21,7°C	61,000	189,000	940,000	245,000	1,500	1,873	0,014	2,330	2,830	2,740	3,140	8,650	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,210	<LOQ(0,003)	
778	Reteta 3	9,08/21,7°C	146,000	647,000	1900,000	299,000	1,800	2,400	0,037	2,340	2,790	2,615	3,471	15,650	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,300	<LOQ(0,003)	
781	Reteta 2	9,32/21,7°C	75,000	169,000	761,000	76,000	0,505	2,889	0,029	3,410	2,540	2,140	2,730	4,520	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,250	<LOQ(0,003)	
784	Reteta 2	9,02/21,7°C	83,000	675,000	1544,000	173,000	1,005	3,457	0,015	2,487	2,687	2,630	3,574	2,450	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	1,504	<LOQ(0,003)	
785	Reteta 3	9,32/21,7°C	67,000	796,000	1854,000	199,000	1,200	0,987	0,008	3,240	2,671	3,200	3,120	3,520	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,544	<LOQ(0,003)	
788	Reteta 2	9,05/21,7°C	144,000	1254,000	2772,000	412,000	2,450	1,874	0,041	1,620	1,473	0,876	1,430	13,810	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,352	<LOQ(0,003)	
791	Reteta 2	9,35/21,7°C	81,000	311,000	1119,000	282,000	1,700	1,243	0,012	2,340	2,430	2,214	2,540	7,564	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	2,512	<LOQ(0,003)	
794	Reteta 2	8,94/21,7°C	99,000	923,000	2015,000	344,000	2,060	1,873	0,008	1,643	2,722	2,723	3,841	6,240	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,236	<LOQ(0,003)	
795	Reteta 2	9,4/21,7°C	56,000	225,000	614,000	89,000	0,508	2,430	0,024	1,749	2,687	2,680	2,720	9,586	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	5,754	<LOQ(0,003)	
798	Reteta 2	9,15/21,7°C	133,000	785,000	1636,000	150,000	0,900	2,697	0,028	2,460	2,740	1,873	7,983	11,576	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	6,624	<LOQ(0,003)	
801	Reteta 2	9,35/21,7°C	60,000	166,000	735,000	104,000	0,600	1,873	0,034	2,220	2,010	1,756	8,740	5,056	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	<LOQ(0,002)	3,240	<LOQ(0,003)	
806	Reteta 3	9,05/21,6°C	115,000	1599,000	2231,000	192,000	1,500	1,720	0,043	2,170	2,670</									

PROCEDEUL

Procedeul conform invenției se aplică pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid cu TPH sub 200.000 mg/kg și cu valori ale indicatorului DOC mai mici de 1000 mg/kg s.u, folosind dispozitive de amestecare și dozare aditivi și prezintă următoarele etape:

- Etapa 1: Îndepărtarea apelor de suprafață în batale, care vor fi colectate prin sisteme de drenuri și trimise în stația de epurare, înainte de operațiunea de stabilizare.
- Etapa 2: Se delimitizează loturi în cadrul batalului. Se excavă gudronul acid din primul lot și apoi se amestecă și se omogenizează într-o stație de tratare a gudronului acid conectată la o stație de captare a gazelor.
- Etapa 3: Din gudronul omogenizat se determină, pentru primul lot, valoarea DOC, THP-ului, pH-ului și a metalelor, pentru a se stabili rețeta corectă de stabilizare.
- Etapa 4: Se instalează o hotă (glugă) de aspirație la Instalația de forare/ mixare/ dozare pentru a aspira și trata emisiile în timpul lucrărilor, evitând eliberarea lor în atmosferă.
- Etapa 5: Neutralizarea gudronului acid prin amestecarea in situ a gudronului acid și a solului contaminat din prima zonă de lucru cu CaO (3-8%), MgO (1-2%) NaOH (1 - 10%), absorbant (1-5%) și, optional, metasilicat (0,3 – 0,8%), în funcție de compozitia chimică a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de neutralizare se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală, de mai multe ori, în habele de amestecare. De asemenea, se urmărește omogenizarea compozиției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală
- Etapa 6: Încapsularea gudronului și solului contaminat din prima zonă de lucru, neutralizate în etapa anterioară; pentru încapsulare se aplică bentonită (1 – 2,8%), ciment (3 – 20%), nisip (2 – 5%), aditivi de întărire (1%), în funcție de compozitia chimică a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de neutralizare se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală, de mai multe ori, în habele de amestecare. Se asemenea, se urmărește omogenizarea compozиției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală
- Etapa 7: Depozitarea gudronului stabilizat in situ, în batalul pregătit prin impermeabilizare cu geomembrane și montare a unei instalații de drenare a apei.
- Etapa 8: Acoperirea/inchiderea amplasamentului, poate începe și desfășura secvențial, odată cu stabilizarea unei zone de lucru și crearea alteia prin mutarea palplanșelor, reducând astfel sistematic zonele din batal expuse pătrunderii apelor de suprafață și a precipitațiilor.
- După tratarea gudronului din prima zona de lucru, se repeta procedeul pe rând, pentru gudronul din fiecare dintre următoarele zone de lucru.
- Se montează instalația de drenaj cu captarea apelor pluviale în niște rezervoare, pentru analiza și tratarea acestora, în cazul în care se constată depășiri ale concentrației poluanților peste valorile maxime admise.

Optional, în cazul în care gudronul prezintă o compozиție neomogenă, se montează niște palplanșe pentru crearea unei prime, unei a doua și unei a treia zone de lucru izolate de restul batalului, dacă este cazul. Zonele de lucru se vor crea succesiv cu ajutorul palplanșelor (dacă este cazul), de la exterior spre interiorul batalului, zonele deja solidificate permitând crearea de acces către zonele nefractate.

Optional, în situația în care masa de gudron se manifestă ca un bloc compact, se vor folosi palplanșele pentru secționarea batalului, urmată de golirea a două volume din batal, unul fiind folosit pentru concasare și introducere aditivi, iar celălalt pentru reașezarea materialului stabilizat/solidificat.



Luând în calcul zonele acoperite succesiv și pantele de scurgere a apelor de suprafață sau din precipitații, se va amenaja rigola de contur aferentă zonei/batalului lucrat. S-au prevăzut două bazine de colectare a apelor de suprafață/pluviale post-închidere, în zone diferite, fiecare având un volum de 100 mc.



REVENDICARI

1. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid cu valori TPH sub 200.000 mg/kg și DOC sub 1000 mg/kg s.u. **caracterizată prin aceea că** aceasta cuprinde în procente de masă:

- detergent emulgator: 1-2%
- oxid de calciu: 3-8%
- oxid de magneziu 0,1-2%
- bentonită: 1-2,8%
- nisip: 2-5%
- ciment 3-20%
- aditivi de întărire 1%
- absorbant 1% - 5%
- hidroxid de sodiu 1% - 10%
- restul până la 100% este reprezentat de gudronul acid supus stabilizării.

2. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, aceasta mai cuprinde și metasilicat de sodiu 0,3-0,8%.

3. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** detergentul emulgator reprezintă 1%, oxidul de calciu reprezintă 8%, oxidul de magneziu 0,1%, bentonita reprezintă 1%, nisipul reprezintă 2%, cimentul reprezintă 3%, absorbantul reprezintă 1%, hidroxidul de sodiu reprezintă 1%.

4. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicărilor 2 și 3, **caracterizată prin aceea că** metasilicatul de sodiu reprezintă 0,3%.

5. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** detergentul emulgator reprezintă 3,5%, oxidul de calciu reprezintă 3%, oxidul de magneziu 0,2%, bentonita reprezintă 2%, nisipul reprezintă 5%, cimentul reprezintă 5%, absorbantul reprezintă 1%, hidroxidul de sodiu reprezintă 1%.

6. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicărilor 2 și 5, **caracterizată prin aceea că** metasilicatul de sodiu reprezintă 0,5%.

7. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** detergentul emulgator reprezintă 4%, oxidul de calciu reprezintă 7%, oxidul de magneziu 0,3%, bentonita reprezintă 2,8%, nisipul reprezintă 3%, cimentul reprezintă 8%, absorbantul reprezintă 1%, hidroxidul de sodiu reprezintă 1%.

8. Compoziție pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicărilor 2 și 7, **caracterizată prin aceea că** metasilicatul de sodiu reprezintă 0,8%.

9. Procedeu pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid cu valori TPH sub 200.000 mg/kg și DOC sub 1000 mg/kg s.u, **caracterizat prin aceea că** prezintă următoarele etape:

- Etapa 1: Îndepărțarea apelor de suprafață în batale, care vor fi colectate prin sisteme de drenuri și trimise în stația de epurare, înainte de operațiunea de stabilizare.
- Etapa 2: Se delimitizează loturi în cadrul batalului. Se excavă gudronul acid din primul lot și apoi se amestecă și se omogenizează într-o stație de tratare a gudronului acid conectată la o stație de captare a gazelor.

- Etapa 3: Din gudronul omogenizat se determină, pentru primul lot, valoarea DOC, THP-ului, pH-ului și a metalelor, pentru a se stabili rețeta corectă de stabilizare.
- Etapa 4: Se instalează o hotă (glugă) de aspirație la Instalația de forare/ mixare/ dozare pentru a aspira și trata emisiile în timpul lucrărilor, evitând eliberarea lor în atmosferă.
- Etapa 5: Neutralizarea gudronului acid prin amestecarea in situ a gudronului acid și a solului contaminat din prima zonă de lucru cu CaO (3-8%), MgO (1-2%) NaOH (1 - 10%), absorbant (1-5%) și, optional, metasilicat (0,3 – 0,8%), în funcție de compozиția chimică a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de neutralizare se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare în sus și în jos pe verticală, de mai multe ori, în habele de amestecare. De asemenea, se urmărește omogenizarea compozиției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală
- Etapa 6: Încapsularea gudronului și solului contaminat din prima zonă de lucru, neutralizate în etapa anterioară; pentru încapsulare se aplică bentonită (1 – 2,8%), ciment (3 – 20%), nisip (2 – 5%), aditivi de întărire (1%), în funcție de compozиția chimică a gudronului, evidențiată la analizele efectuate în etapa anterioară. Compoziția cu rol de neutralizare se aplică pe întreaga adâncime de contaminare a solului cu mixare in sus si in jos pe verticala, de mai multe ori, în habele de amestecare. Se asemenea, se urmărește omogenizarea compozиției rezultate atât pe verticală cât și pe orizontală
- Etapa 7: Depozitarea gudronului stabilizat in situ, în batalul pregătit prin impermeabilizare cu geomembrane și montare a unei instalații de drenare a apei.
- Etapa 8: Acoperirea/închiderea amplasamentului, poate începe și desfășura secvențial, odată cu stabilizarea unei zone de lucru și crearea alteia prin mutarea palplanșelor, reducând astfel sistematic zonele din batal expuse pătrunderii apelor de suprafață și a precipitațiilor.
- După tratarea gudronului din prima zonă de lucru, se repeta procedeul pe rând, pentru gudronul din fiecare dintre următoarele zone de lucru.
- Se montează instalația de drenaj cu captarea apelor pluviale în niște rezervoare, pentru analiza și tratarea acestora, în cazul în care se constată depășiri ale concentrației poluanților peste valorile maxime admise.

10. Procedeu pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că**, în cazul în care gudronul prezintă o compozиție neomogenă, se montează niște palplanșe pentru crearea unei prime, unei a doua și unei a treia zone de lucru izolate de restul batalului, zonele de lucru fiind create succesiv de la exterior spre interiorul batalului.

11. Procedeu pentru stabilizarea și încapsularea gudronului acid conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că**, în situația în care masa de gudron se manifestă ca un bloc compact, se vor folosi palplanșele pentru secționarea batalului, urmată de golirea a două volume din batal, unul fiind folosit pentru concasarea și introducerea aditivilor, iar celălalt pentru reașezarea materialului stabilizat și încapsulat.

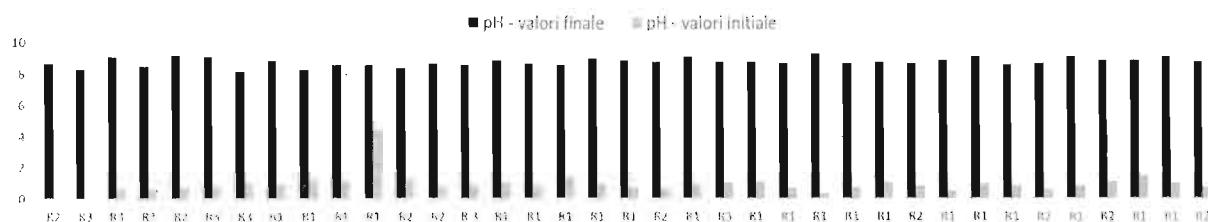


Fig 1

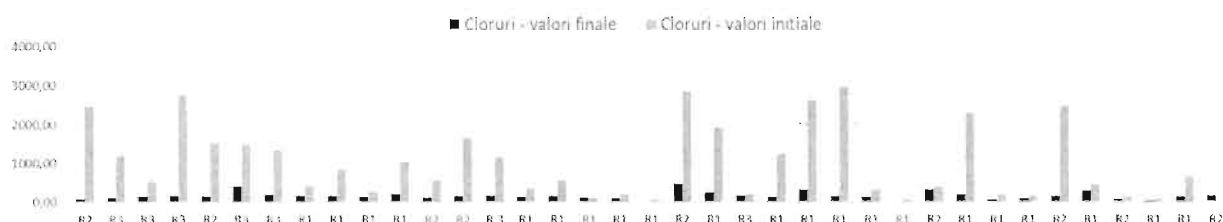


Fig. 2

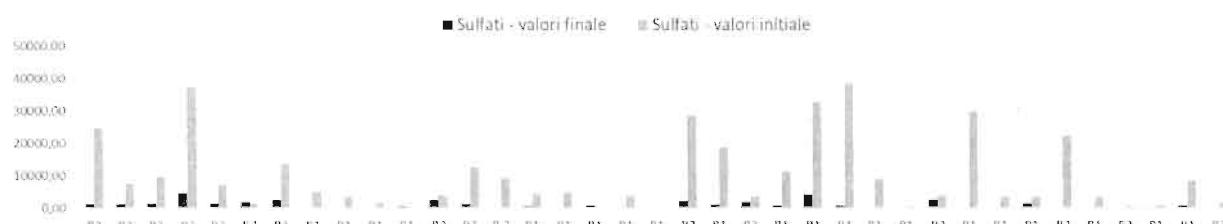


Fig. 3

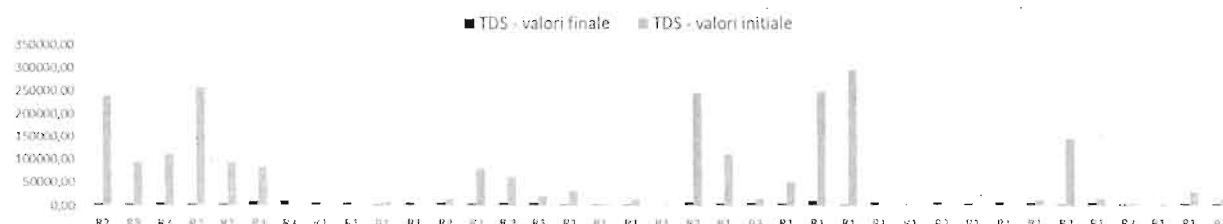


Fig. 4

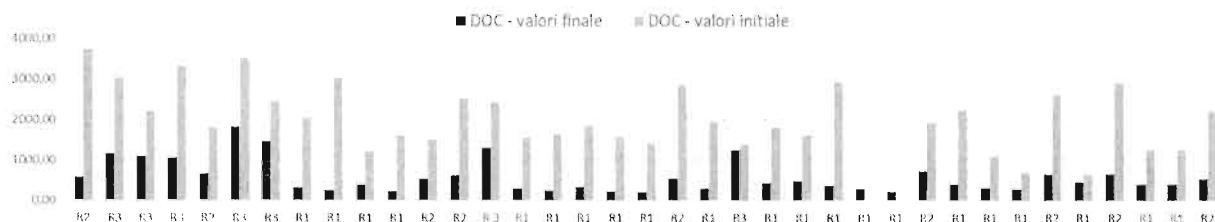


Fig. 5

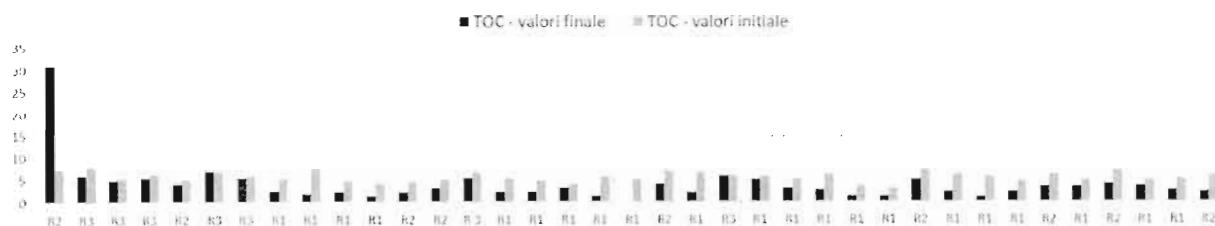


Fig. 6



Fig. 7

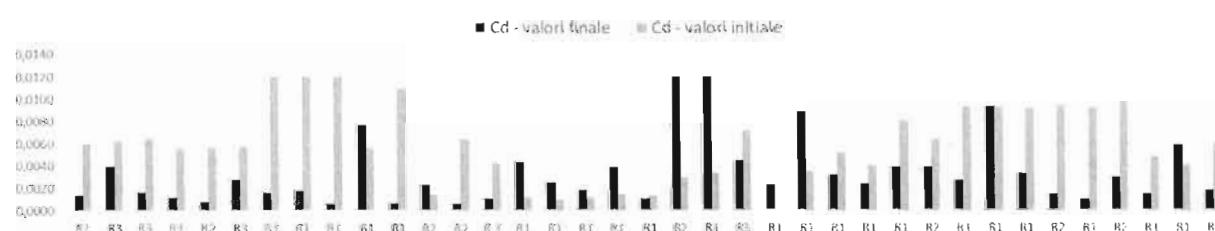


Fig. 8



Fig. 9

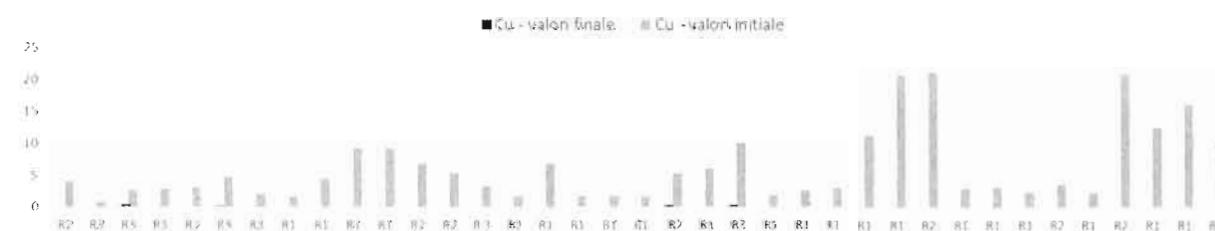


Fig. 10



Fig. 11



Fig. 12



Fig. 13

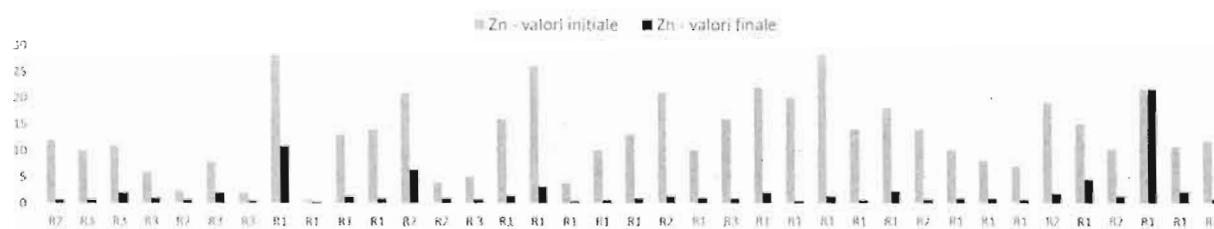


Fig. 14

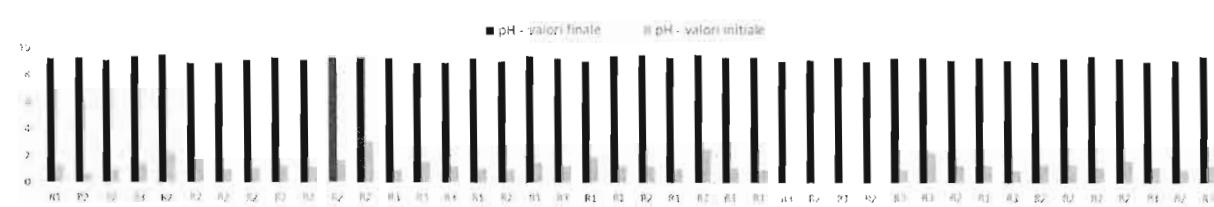


Fig. 15

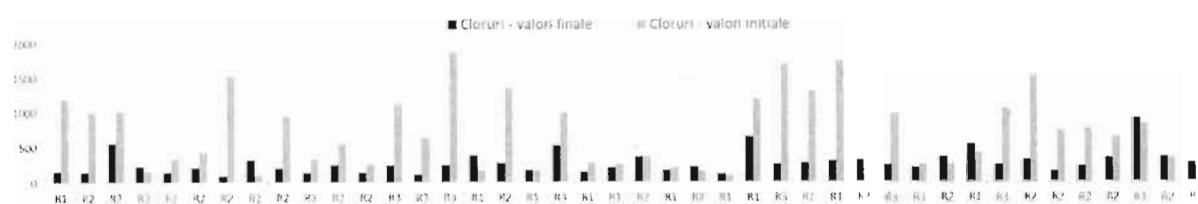


Fig. 16

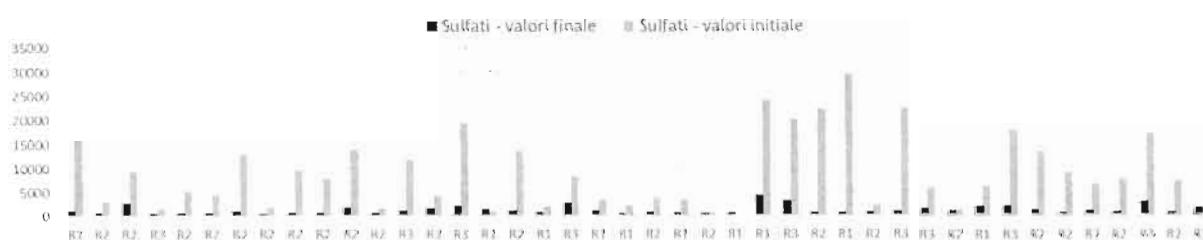


Fig. 17

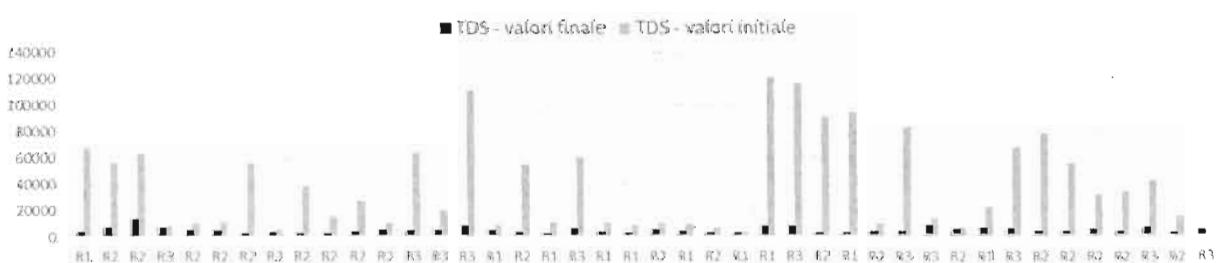


Fig. 18

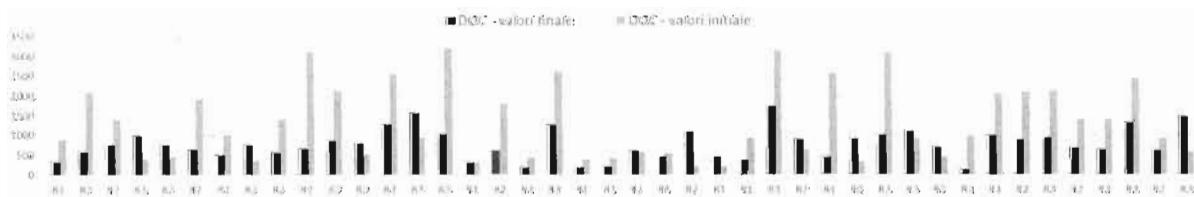


Fig. 19

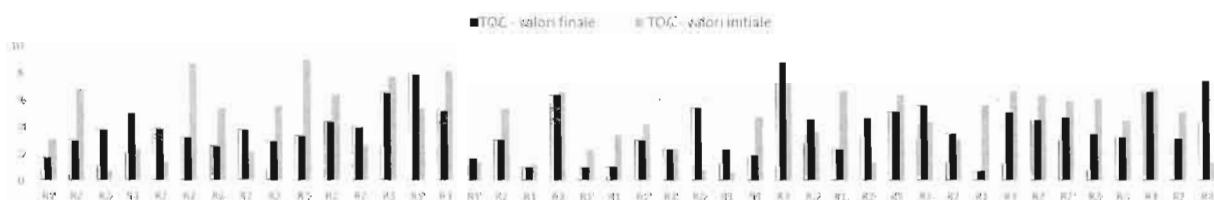


Fig. 20



Fig. 21

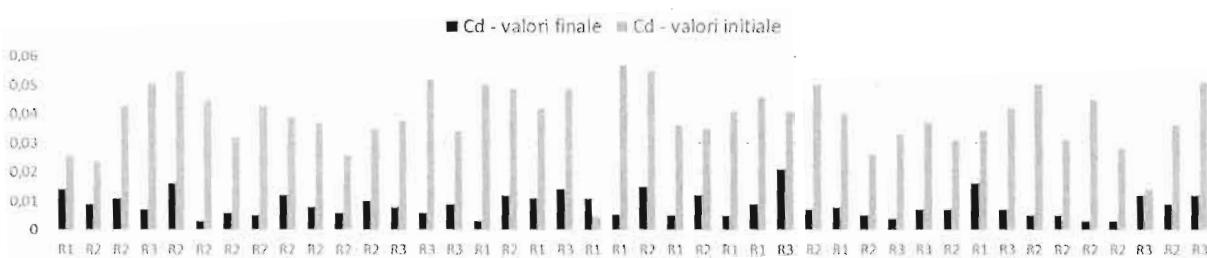


Fig. 22

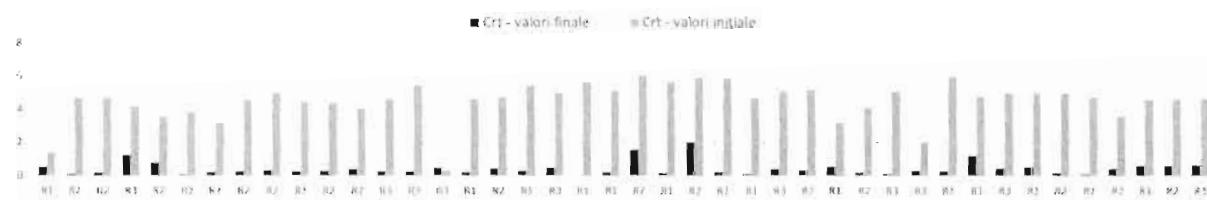


Fig. 23

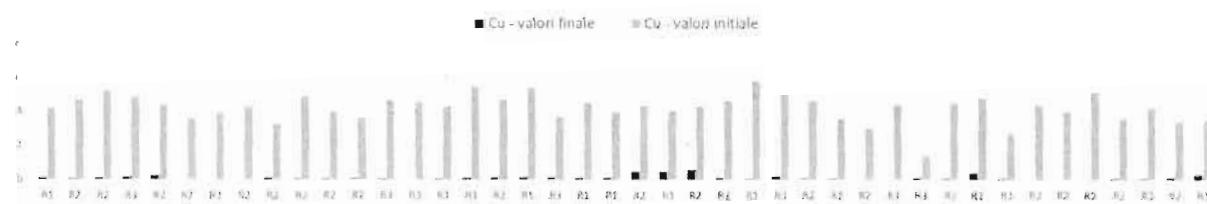


Fig. 24



Fig. 25

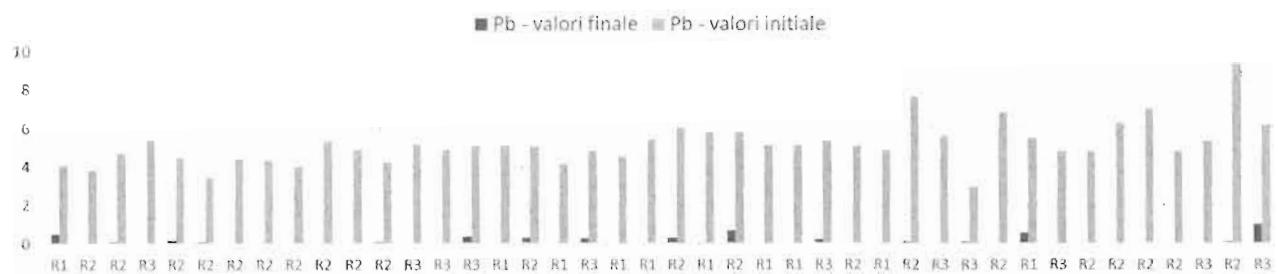


Fig. 26



Fig. 27

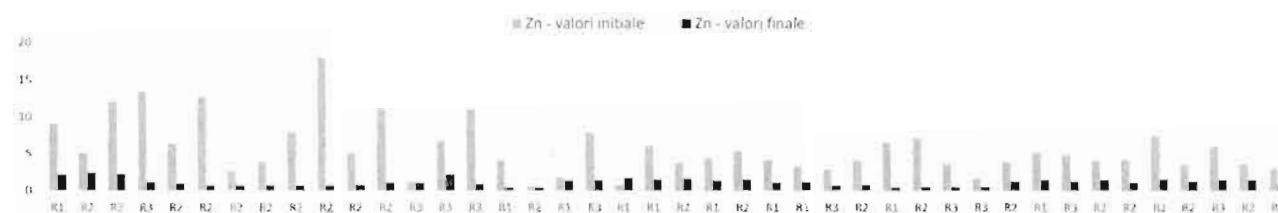


Fig. 28

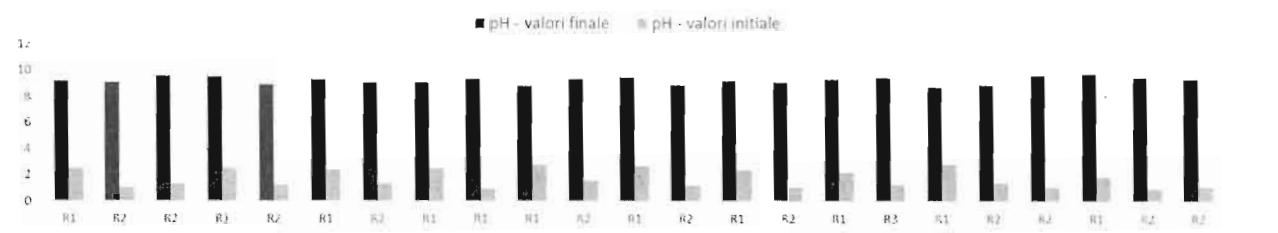


Fig. 29

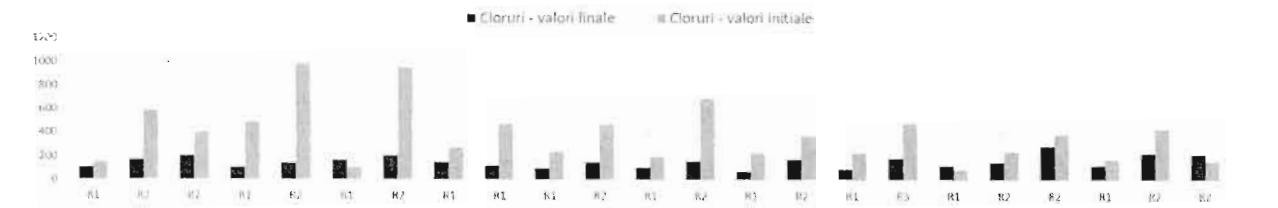


Fig. 30

69

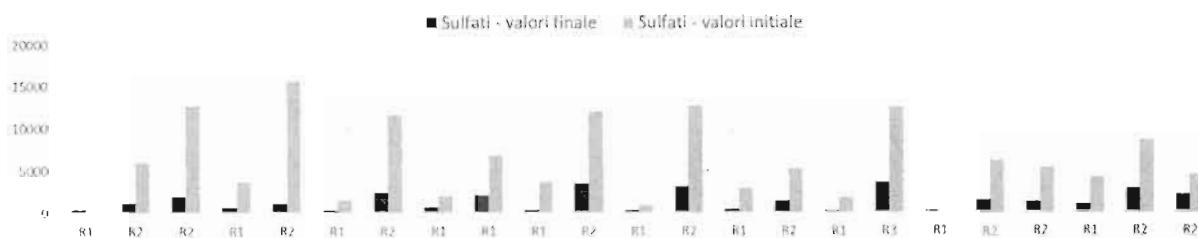


Fig. 31

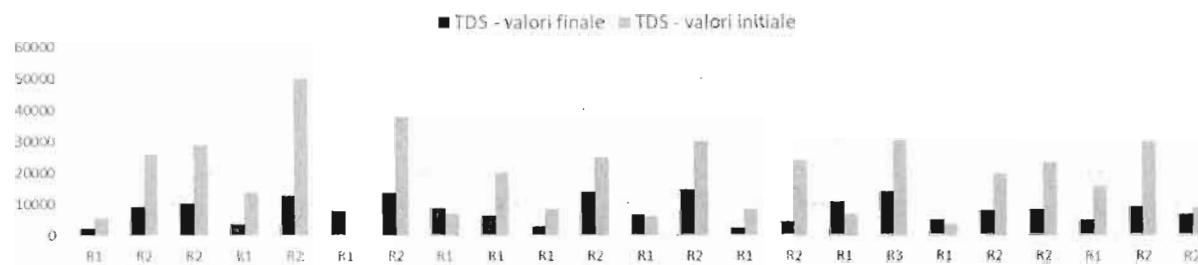


Fig. 32

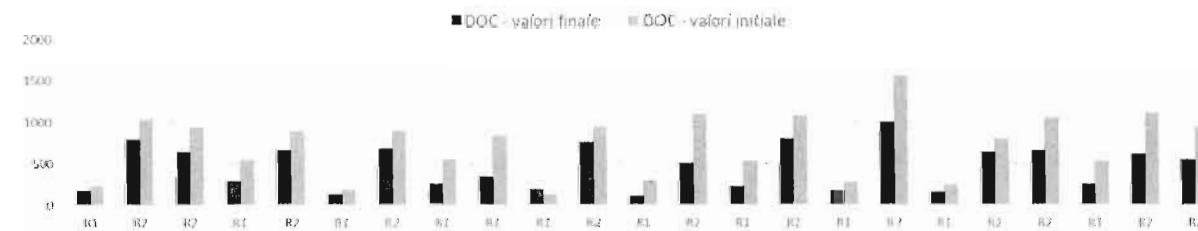


Fig. 33

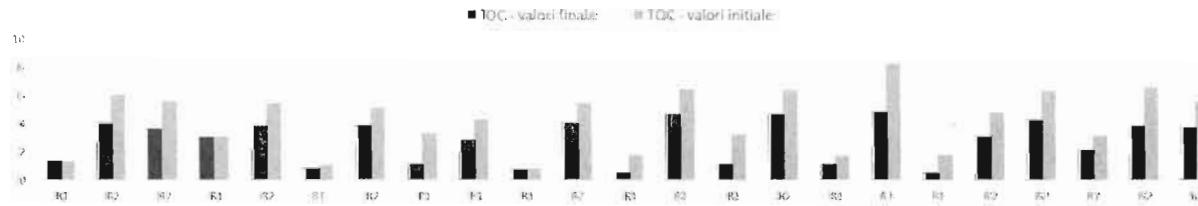


Fig. 34

68

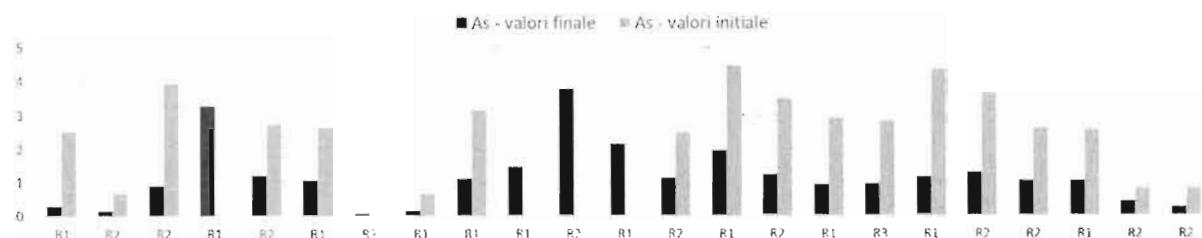


Fig. 35

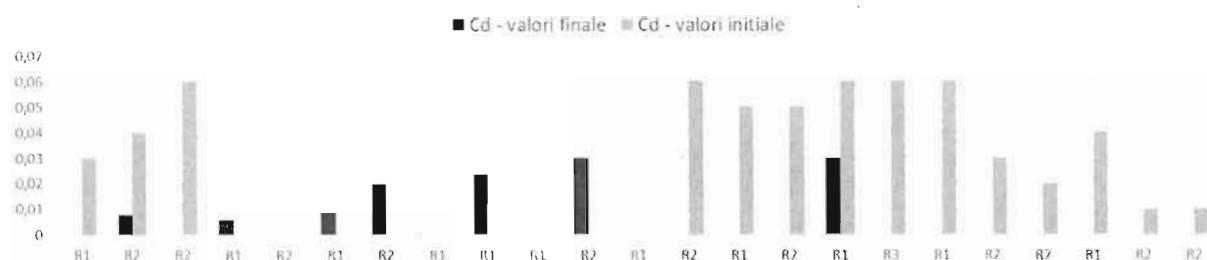


Fig. 36

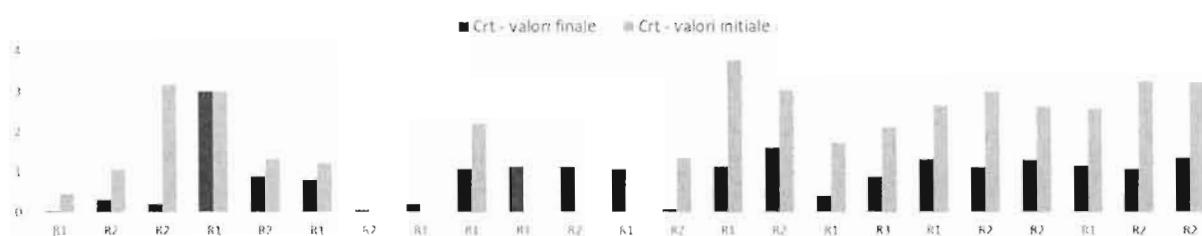


Fig. 37



Fig. 38

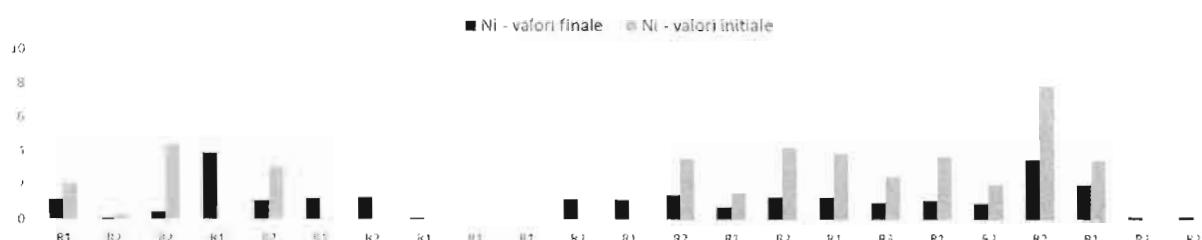


Fig. 39



Fig. 40



Fig. 41

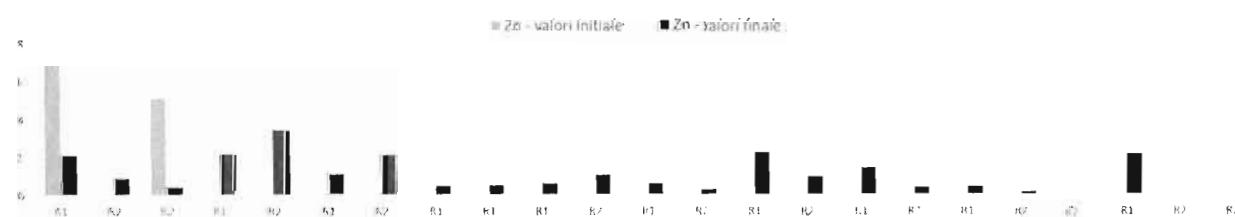


Fig. 42

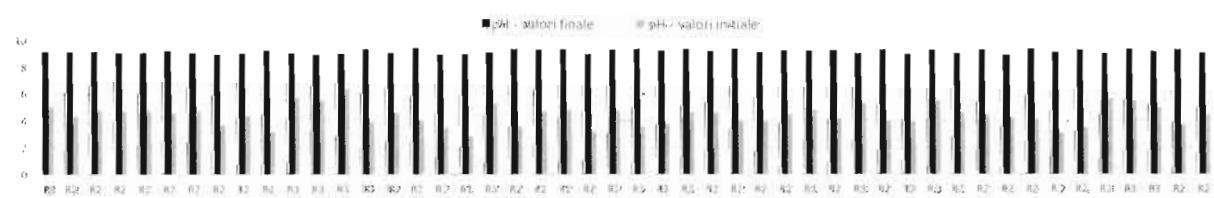


Fig. 43

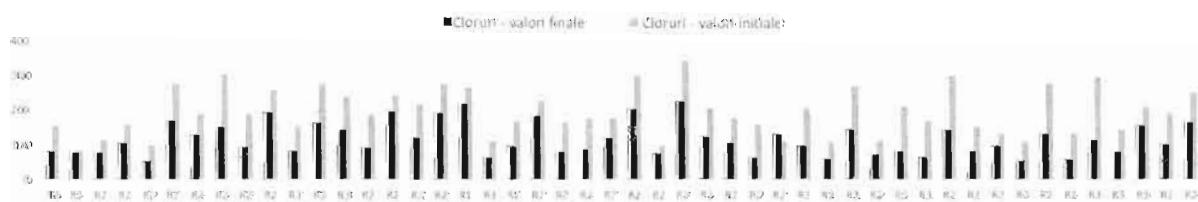


Fig. 44

66

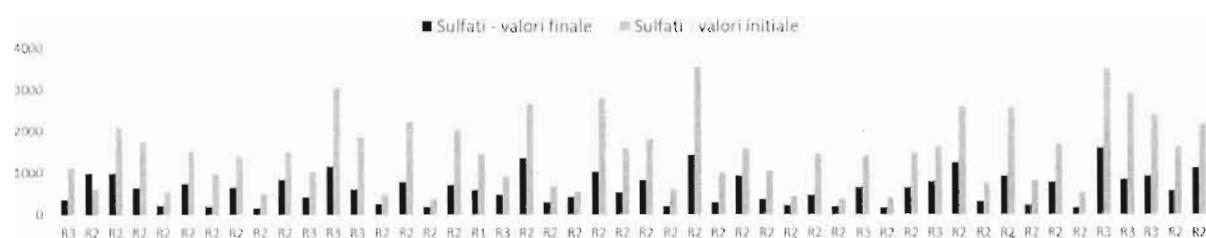


Fig. 45

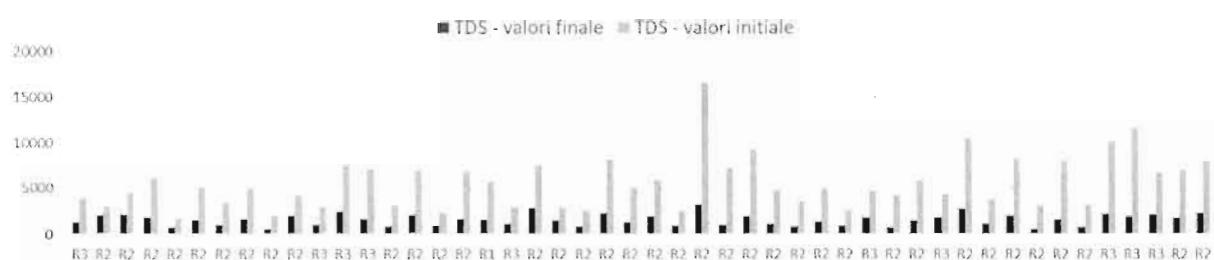


Fig. 46

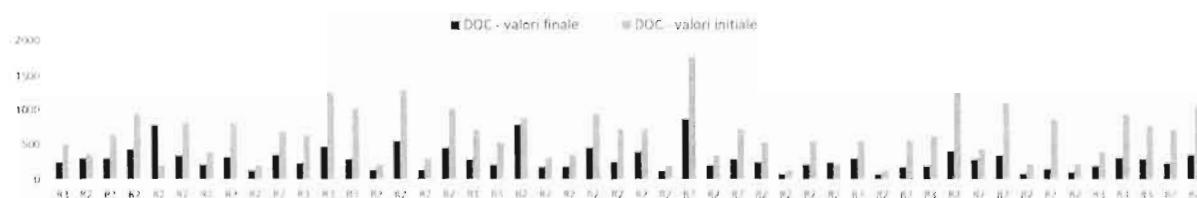


Fig. 47

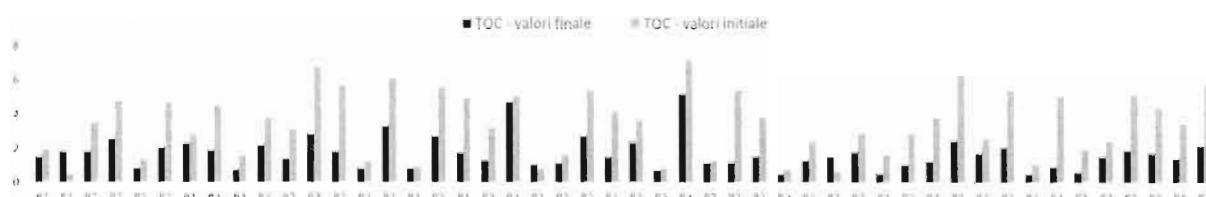


Fig. 48

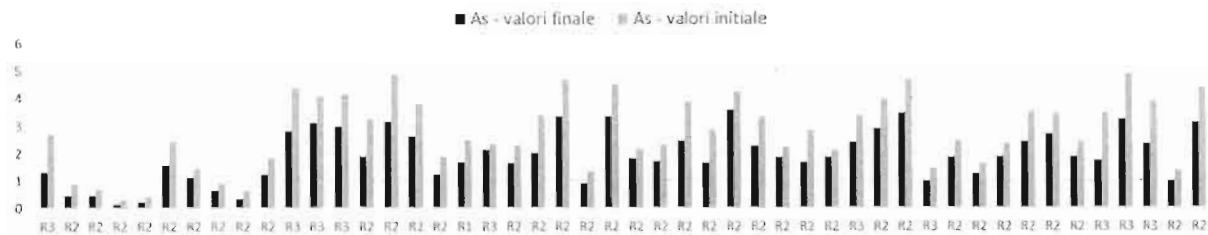


Fig. 49

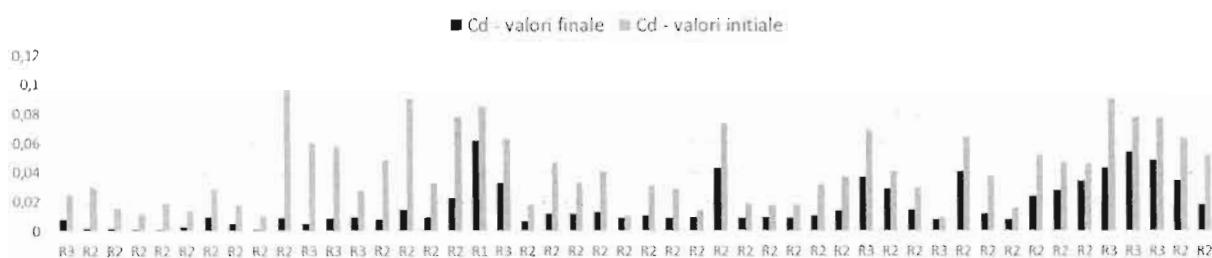


Fig. 50

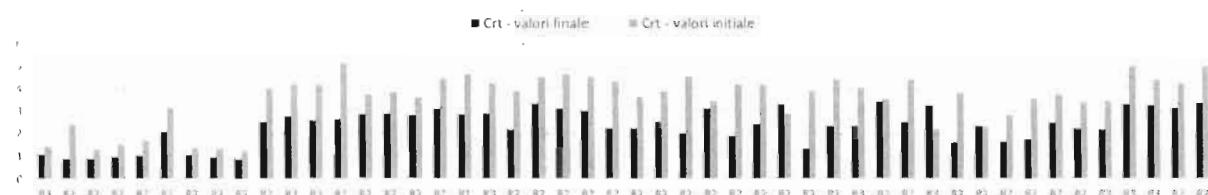


Fig. 51

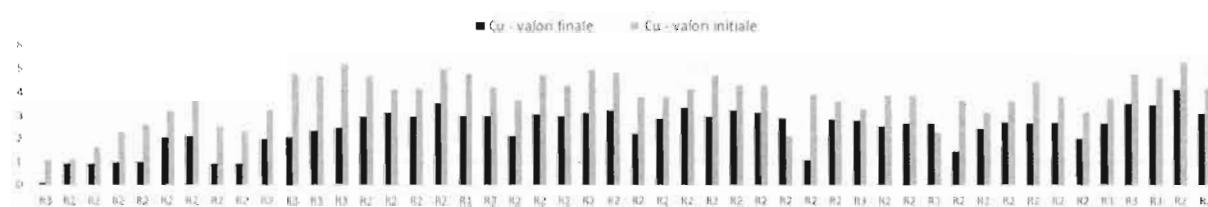


Fig. 52

64



Fig. 53



Fig. 54



Fig. 55

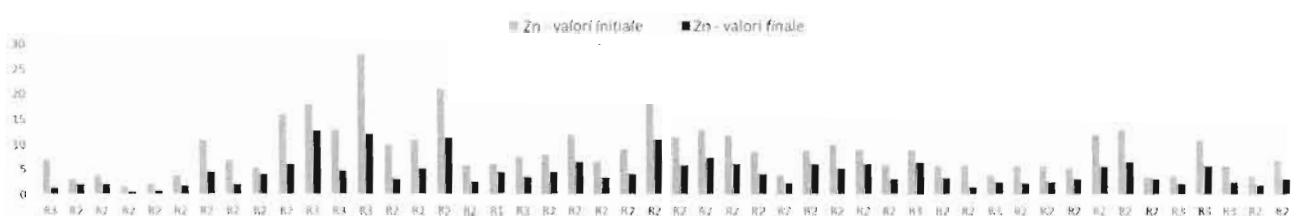


Fig. 56