UNIUNEA EUROPEANĂ

GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ŞI PROTECŢIEI SOCIALE
AMPOSDRU

Fondul Social European
POSDRU 2007-2013

Instrumente Structurale
2007-2013

MINISTERUL
EDUCAŢIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ŞI SPORTULUI
OIPOSDRU

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
din BUCUREŞTI

UNIVERSITATEA POLITEHNICA din BUCUREŞTI

REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CAPTAREA ŞI VALORIFICAREA DEŞEURILOR OXIDICE CU GRANULAŢIE FINĂ GENERATE ÎN INDUSTRIA MATERIALELOR CERAMICE ŞI REFRACTARE

Autor: Drd. Ing. Elisa-Florina PLOPEANU
Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Nicolae CONSTANTIN

BUCUREŞTI
2020

Cuvânt înainte

Justificarea alegerii tezei de doctorat este dată de necesitatea de soluționare a unei probleme deosebit de importantă pentru agenții producători de produse refractare de serie mare sau speciale, și anume, valorificarea eficientă a deșeurilor prăfoase silico aluminoase, captate în instalațiile de epurare, prin înglobarea acestor deșeuri în rețete speciale de fabricație a unor produse ceramice și refractare.

În teza de doctorat s-a abordat atât identificarea tipurilor de noxe generate în activitatea economică a unui agent economic producător de materiale ceramice și refractare, identificarea surselor de emisie de noxe, a cantităților de noxe, a găsirii soluțiilor reale de micșorare a emisiilor de noxe, dar și definitivarea unei tehnologii care să permită valorificarea deșeurilor reciclabile din industria materialelor refractare cu obținerea de materiale de construcții noi, care se pot utiliza cu succes în construcții civile sau chiar industriale.

Durabilitatea unui material de construcție și, implicit, a construcției, este afectată de factori de natură fizică, chimică și biologică din mediul exterior, durata de exploatare a construcțiilor depinzând de modul în care materialele rezistă la asemenea agenți distructivi. Ca urmare a studiului realizat în cadrul acestei lucrări, respectiv, pe baza rezultatelor obținute, s-a concluzionat că, acest tip de material de construcții - blocuri ceramice - se pretează foarte bine la construiri de: zidării interioare pentru case, hale industriale, coșuri de gaze calde rezultate de la arderea unor procese industriale sau centrale termice, alte locuri ce nu vin în contact direct cu agenții agresivi(umezeală, acizi etc).

Tema propusă a tezei de doctorat a fost proiectarea și realizarea unei noi tehnologii care să permită fabricarea unor blocuri ceramice la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia utilizând în rețeta de materii prime deșeuri refractare generate la S.C. Helios S.A. Aștileu.

Teza de doctorat a fost elaborată pe baza cercetărilor efectuate în laboratoarele Centrului de Cercetare Proiectare si Productie Refractare din Alba Iulia și în cadrul Universității Politehnica București, Facultatea Știința și Ingineria Materialelor.

La finalul acestei etape, recunoștința și toată dragostea mea se îndreaptă către mama mea, Tonia, căreia îi dedic această teză, cât și iubitului meu Sergiu, precum și tuturor acelora care m-au sprijinit la elaborarea și finalizarea tezei de doctorat, în special, colega și buna mea prietenă, Cristina.

Cu această ocazie doresc să-mi exprim mulțumirile domnilor dr.ing Miron Buzduga și dr.ing. Radu Buzduga de la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia pentru competența cu care au coordonat întreaga mea activitate desfășurată pe parcursul elaborării tezei și întregul suport oferit pentru îndeplinirea obiectivelor acestei teze.

Le mulțumesc în același timp pentru faptul că m-au acceptat ca doctorandă în echipa dumnealor de cercetare, pentru încrederea acordată și pentru sugestiile și indicațiile fără de care această lucrare nu s-ar fi realizat.

Mulțumesc conducătorului științific al lucrării, membrilor Comisiei de Îndrumare care mi-au oferit sprijinul și sfaturile lor competente pentru elaborarea și finalizarea tezei.

Le mulțumesc colegilor din departamentul IMOMM din Universitătea Politehnica din București, pentru că m-au ajutat cu recomandări în toata activitatea pe care am desfășurat-o, până acum, în colectivul de cercetare al laboratorului ERAMET.

Elisa-Florina PLOPEANU

Septembrie 2020

CUPRINSUL Tezei de doctorat

Lista tabelelor din teza de doctorat

5

Lista figurilor din teza de doctorat 7

Proiectul programului de cercetare ştiinţifică în vederea realizării tezei de doctorat cu titlul: „Cercetari experimentale privind captarea si valorificarea deșeurilor oxidice cu granulație fină generate în industria materialelor ceramice și refractare” 8

Partea I
Analiza documentară privind stadiul actual al identificării, captării și reciclării poluanților din industria producătoare de materiale ceramice și refractare
Capitolul 1. Categorii de noxe identificate în industria producătoare de materiale refractare silico-aluminoase 9
Capitolul 2. Identificarea concretă a surselor de poluare și a tipurilor de poluanți la un agent economic producător de materiale refractare
2.1. Generalități 12
2.2. Analiza poluării aerului 13
2.3. Analiza poluării apei 17
2.4. Analiza poluării solului 19
2.5. Analiza poluării sonore 20
2.6. Caracterizarea noxelor pulverulente generat în industria producătoare de materiale refractare pulberi din punct de vedere al mediului şi sănătăţii umane 21
2.7. Concluzii 25
Capitolul 3. Identificarea posibilităţilor de control şi reducere a poluării la coşurile de dispersie ale agenților economici producători de materiale refractare silico-aluminoase
3.1. Detecţia şi măsurarea contaminării mediului 26
3.2. Metode analitice de laborator aplicate în practică pentru principalii poluanţi întâlniți în sectorul materialelor refractare 27
3.3. Metode continue de control a agenţilor poluanţi în atmosferă 28
3.4. Metode experimentale pentru determinarea poluării apei 28
3.5. Determinarea concentraţiei maxime a poluantului (pulberi) la gura coşurilor de evacuare 29
3.6. Controlul tehnologic al poluării 31

Partea a II-a
Cercetări experimentale proprii asupra posibilităţilor de control și reducere a emisiilor de pulberi la agenții economici producători de materiale refractare silico-aluminoase și valorificarea deșeurilor prăfoase captate în instalațiile de epurare.

Capitolul 4. Măsurarea cantităților de noxe și identificarea soluțiilor de control și de reducere a emisiilor de pulberi la un agent economic producător de materiale refractare silico-aluminoase. Studiu de caz S.C. HELIOS S.A. Aștileu.
4.1. Descriere generală a societății analizate 32

4.2. Descrierea secțiilor de producție și a proceselor tehnologice 33
4.3. Descrierea haldei de deșeuri 36
4.4. Măsurători ale nivelului poluării aerului, apei și solului produse de emisiile din amplasamentul societății HELIOS S.A. Aștileu 37
4.5. Proceduri și echipamente tehnologice folosite în prezent pentru reducere a poluării aerului 44
4.6. Identificarea soluțiilor de reducere a poluării la coșurile de dispersie 45
4.7. Concluzii ale studiului de caz la agentul economic analizat 52
Capitolul 5. Cercetări experimentale privind reciclarea deşeurilor refractare cu granulaţie fină la producerea de blocuri ceramice termorezistente
5.1. Generalități 54
5.2. Aparatura experimentală utilizată pentru cercetări experimentale a caracteristicilor materiilor prime folosite la realizarea de blocuri ceramice termorezistente 54
5.3.Cercetări experimentale pentru determinarea compoziției și proprietăților materiilor prime susceptibile a fi folosite la fabricarea blocurilor ceramice 56
Capitolul 6. Cercetări industriale pentru producerea unui lot experimental și caracterizarea acestuia din punct de vedere fizico-chimic
6.1. Prezentarea tehnologiei de fabricație a unui lot experimental 66
6.2. Instalații tehnologice utilizate în fluxul tehnologic de realizare a blocurilor ceramice 69
6.3. Tehnologia de fabricație a lotului experimental 72
6.4. Cercetări experimentale pentru caracterizarea fizico-chimică a lotului experimental fabricat 74
6.5. Concluzii 75
Capitolul 7. Aspecte economice privind fabricația blocurilor ceramice. Elaborarea caietului de sarcini pentru fabricarea de blocuri ceramice utilizând în rețetă și deșeu refractar
7.1. Aspecte economice privind fabricația blocurilor ceramice utilizând în rețetă și deșeu refractar 76
7.2. Elaborarea caietului de sarcini pentru fabricarea de blocuri ceramice utilizând în rețetă și deșeu refractar 77
7.3. Definitivare caiet de sarcini pentru produsul „Blocuri ceramice Termorezistente” 78

C. Concluzii finale, contribuţii originale și direcţii viitoare de cercetare
C.1 Concluzii finale rezumative 81
C.2 Contributii personale, originale 85
C.3 Direcţii viitoare de dezvoltare a cercetărilor din teza de doctorat 86

Diseminarea rezultatelor din teza de doctorat 87

Bibliografie 89
Anexe
Anexa 1 Prezentare agent economic S.C. HELIOS S.A. Aștileu 94
Anexa 2 Prezentare a agentului economic S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia 98
Anexa 3 Imagini de la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia din timpul desfășurării cercetărilor finale pentru teza de doctorat 104

PROIECTUL PROGRAMULUI DE CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ

ÎN VEDEREA REALIZĂRII TEZEI DE DOCTORAT CU TITLUL:
„ CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND CAPTAREA ŞI VALORIFICAREA DEŞEURILOR OXIDICE CU GRANULAŢIE FINĂ GENERATE ÎN INDUSTRIA MATERIALELOR CERAMICE ŞI REFRACTARE”

Pentru finalizarea stagiului I de pregătire din cadrul studiilor doctorale aprofundate am susținut trei **examene de specialitate, cu titlurile:**

1. **Identificarea tipurilor de noxe, deșeuri și subproduse generate în industria de materiale refractare,**
2. **Identificarea tipurilor de noxe, deșeuri și subproduse generate în metalurgia feroasă,**
3. **Metode de valorificare a deșeurilor și subproduselor generate în metalurgia feroasă și în industria de materiale refractare.**

Toate examenele au fost promovate cu calificativul Admis, (nota zece) și câte 10 puncte credit la fiecare.

Pentru raportarea realizării obiectivelor angajate prin programul de cercetare propus, pe parcursul anilor de stagiu, au fost prezentate în faţa conducătorului științific și a comisiei de îndrumare, cinci rapoarte de cercetare ştiinţifică cu titlurile:

Raportul ştiinţific nr.1: Noxe identificate în industria producătoare de materiale refractare silico-aluminoase.

Raportul ştiinţific nr.2: Identificarea posibilităţilor de control şi reducere a poluării la coşurile de dispersie ale agenților economici producători de materiale refractare silico-aluminoase.

Raportul ştiinţific nr.3: Soluţii de control și reducere a emisiilor de pulberi la agenții economici producători de materiale refractare silico-aluminoase.

Raportul ştiinţific nr.4: Analiza posibilităților de reciclare a deşeurilor refractare cu o granulaţie fină la obţinerea de blocuri ceramice termorezistente.

Raportul ştiinţific nr.5: Definitivarea tehnologiei de obţinere a blocurilor ceramice termorezistenete prin reciclarea deşeurilor refractare cu o granulaţie fină.

Toate rapoartele ştiinţifice au fost prezentate la data planificată şi au fost ADMISE.

PARTEA I
ANALIZA DOCUMENTARĂ PRIVIND STADIUL ACTUAL AL IDENTIFICĂRII, CAPTĂRII ŞI RECICLĂRII POLUANȚILOR DIN INDUSTRIA PRODUCĂTOARE DE MATERIALE CERAMICE ȘI REFRACTARE

Capitolul 1. CATEGORII DE NOXE IDENTIFICATE ÎN INDUSTRIA PRODUCĂTOARE DE MATERIALE REFRACTARE SILICO-ALUMINOASE

Produsele valorificabile rezultate din activitatea societăților din sectorul produselor refractare sunt însoțite de emisii care se prezintă sub formă solidă, lichidă și gazoasă, poluanți care afectează în diverse moduri calitatea factorilor de mediu.

Reducerea și/sau eliminarea acestor emisii este impusă de continuarea proceselor productive, soluția practicată în prezent fiind de cele mai multe ori, evacuarea în mediul înconjurător de mari cantități de noxe și mari cantități de materii prime. [1-3]

Principalii factori de mediu afectați de interacțiune cu aceste emisii sunt aerul, apa, solul, vegetația și, bineînțeles, omul, atât ca urmare a poluării directe în zona respectivă, precum și a poluării aerului, apei, solului.

În general, substanţele gazoase, lichide şi solide, aflate în aerul atmosferic şi care nu fac parte dintre elementele constitutive normale ale acestuia, pot fi considerate drept elemente nocive, de viciere. De asemenea, mai sunt considerate vicieri, căldura şi umiditate excesivă. Dintre noxele care pot să apară în aerul atmosferic pot fi, de asemenea, mirosurile neplăcute, prezenţa de microorganisme care pot fi sau nu, vătămătoare sau provocatoare de boli infecţioase.[4-7]

Microclima la locurile de muncă este determinată de temperatuură, umiditate şi viteza de mişcare a aerului, (curenţi de aer), temperatura corpurilor înconjurătoare, radiaţii calorice în zonele de lucru, pulberile suspendate în aerul spaţiilor de lucru. Acestea sunt foarte importante pentru sănătatea angajaţilor.

Poluarea industrială este considerată în prezent drept cea mai importantă sursă de poluare.

Orizontul tangenţelor poluării industriale este foarte extins, provenind de la probleme de poluare la locului de muncă şi până la consecinţe ecologice ce interesează globul terestru în întregime.

Poluarea la locul de muncă se caracterizează prin prezenţa substanţelor sau factorilor fizici în zona locului de muncă şi poate avea ca urmări importante boli profesionale. Este important de amintit că aproape în fiecare meserie există factori nocivi, care provoacă în cele mai multe cazuri doar iritaţii uşoare sau dermatite.[8]

Poluarea industrială a mediului ambiant se propagă mai ales pe calea aerului şi a apei.

Pentru poluarea aerului vinovate sunt aproape toate industriile, în special unele ramuri cum ar fi: metalurgică, ciment, var, refractare, termoelectrică etc., la care, semnul “vizibil” al poluării atmosferice este dat de emisiile industriale de materiale pulverulente uneori de dimensiuni foarte fine, micronice, care se răspândesc pe arii foarte mari.

Destul de importantă este şi poluarea pe calea apei. Importanţa acestei poluări creşte cu consumul industrial specific de apă, deoarece, cu cât acest consum este mai mare, cu atât sunt mai ridicate şi posibilităţile de răspândire în mediul ambiant a substanţelor vătămătoare.

Substanţele vătămătoare eliminate din procesele industriale pe calea apelor sunt foarte variate ca efect.[8-11]

Capitolul 2. IDENTIFICAREA CONCRETĂ A SURSELOR DE POLUARE ȘI A TIPURILOR DE POLUANȚI LA UN AGENT ECONOMIC PRODUCĂTOR DE MATERIALE REFRACTARE

2.1. Generalități

Efectele activității industriale din sectorul produselor refractare asupra mediului înconjurător pot fi estimate în funcție de poluanții emiși, poluanți care afectează în diverse moduri calitatea factorilor de mediu. [11-19]

În aceast capitol se prezintă sursele de poluare și tipul poluanților emiși de un agent economic producător de materiale refractare S.C. HELIOS S.A. Aștileu România. [20,21]

Societatea S.C. HELIOS S.A. Aștileu este situată în partea de nord-vest a țării, în judetul Bihor, la 35 km de orașul Oradea, în partea de est a satului Aștileu, la sud-est de orașul Aleșd.

Lucrarea a fost întocmită pe baza de documentării făcute la fața locului, cu acordul conducerii societății respective, a observațiilor făcute în teren, pe baza datelor tehnologice puse la dispoziție de către conducerea societății și pe baza determinărilor de noxe evacuate în mediul înconjurător.

Produsele valorificabile rezultate din activitatea acestor societăți sunt însoțite de emisii care se prezintă sub forma solidă, lichidă și gazoasă.

Reducerea și/sau eliminarea acestor emisii este impusă de continuarea proceselor productive, soluția practicată în prezent fiind de cele mai multe ori evacuarea în mediul înconjurător de mari cantități de noxe și mari cantități de materii prime. [19]

În cadrul societății analizate se fabrică întreaga gama de sorto-tipo-dimensiuni de cărămizi de construcție prevăzute în standardele românești.

Metodele de fabricare a cărămizilor de construcții fiind de presare semiuscată, iar fabricarea cărămizilor și blocurilor ceramice prin metoda umedă.

Metoda de presare semiuscată se realizează pe una din liniile de fabricație a cărămizilor refractare. Materia primă, argila roșie, este pregatită pe același flux ca și argila refractară.

Fasonarea cărămizilor de construcții se realizează pe prese mecanice de tip SM, utilizând linia de fabricație aferentă acestora.

Arderea se realizează tot pe cuptorul tunel nr. 1 la temperaturi cuprinse în intervalul 1130 – 1190^{o}C.

Fabricarea cărămizilor și blocurilor ceramice prin metoda umedă se realizează pe un flux independent. Acesta este constituit din: pâlnii de materii prime unde sunt aduse cu ajutorul mijloacelor auto argila, rumegușul, rebutul pregătit (șamota roșie).

Din buncare materiile prime sunt extrase, dozate volumetric și transportate cu ajutorul unei benzi transportoare la un colergang unde are loc sfărâmarea, umectarea și omogenizarea amestecului.

2.6. Caracterizarea noxelor pulverulente generate în industria producătoare de materiale refractare pulberi din punct de vedere al mediului şi sănătăţii umane

În anumite condiţii, agenţii poluanţi pot provoca vătămarea directă a omului. Această vătămare poate fi produsă în diferite moduri.

Atunci când agentul poluant interferă cu produsele biologice la nivel microscopic, alternând procesele biochimice, putem vorbi despre toxicitatea sa. Cu certitudine, existând consecinţe nocive însumate pentru colectivitate pe parcursul vieţii omului.

Efectele nocive determinate de poluarea aerului sunt de mai multe categorii:

a. Efecte iritante: sunt provocate îndeosebi de pulberi şi de unele gaze. Simpla pătrundere în căile respiratorii, prezenţa lor pe mucoasele oculare sau chiar pe pleoape provoacă reacţia ţesuturilor, tulburări ale funcţiilor, procese patologice.

Pulberile fără însuşiri toxice sau iritante propriu-zise exercită acţiuni şi fenomene de intoleranţă, cu atât mai puternice cu cât dimensiunea şi forma lor sunt mai traumatizante. Denumirea de pulberi ”inerte” nu trebuie confundată cu lipsa de acţiuni nocive, deoarece orice fel de pulbere reprezintă un factor iritant, nociv, cel puţin pentru un exces de funcţie, iar alteori prin reacţii histologice.

b. Efecte alergice: determinate îndeosebi de unele substanţe de natură organică şi de cele care generează noi substanţe cu însuşiri de alergeni prin contactul cu ţesuturile organismului uman.

c. Efecte infectante sau infestante: sunt determinate de pulberi ce conţin microorganisme, ori spori sau ouă de paraziţi. Acestea provoacă boli ale căilor respiratorii sau ale altor organe, infectarea plăgilor etc.

d. Efectele imunologice: reprezintă modificările funcţiilor de apărare împotriva infecţiior (fogocitoză, producerea de anticorpi, capacitatea de fixare şi neutralizare a antigenelor etc.) favorizând în mod indirect producerea îmbolnăvirilor.

e.Efectele cancerigene: caracteristice unei categorii mari de poluanţi a căror număr continuă să crească.

Poluarea aerului determină, la cei expuşi, agresiuni repetate urmate de restaurări reparatorii prin care se ajunge lent şi treptat la o serie de manifestări clinice, forme de boală, dintre care cele mai cunoscute şi mai prezente sunt: bronşita cronică, scleroemfizemul pulmonar şi astmul bronşic.

Poluanţii din aer determină în egală măsură degradarea şi deteriorarea diverselor obiecte , materiale şi substanţe cu care vin în contact prin fenomene fizico-chimice complexe, definite după natura poluanţilor şi substratul material asupra căruia acţionează.

2.7. Concluzii

Specificul activităților industriale din ramura producătoare de materiale refractare generează ca poluant principal emis în atmosferă, pulberile.

Aceste pulberi sunt captate de diverse instalatii tehnologice și, doar o mică parte sunt emise în mod controlat în atmosferă, prin intermediul unor coșuri de evacuare.

Ca urmare a determinărilor realizate, s-a constatat că cea mai mare cantitate de pulberi se evacuează în atmosferă la sectoarele de măcinare, de granulare, dozare și amestec presare.

Se constată că utilajele de desprăfuire nu funcționau la parametrii proiectați din cauza uzurii fizice și deteriorării în timp a acestora.

Există, de asemenea, cantități importante de pulberi care se emit din cauza neetanșeităților, lipsa unor uși, ferestre, ventilației naturale a halelor de producție, dar și nefuncționării utilajelor de desprăfuire.

Capitolul 3. IDENTIFICAREA POSIBILITĂŢILOR DE CONTROL ŞI REDUCERE A POLUĂRII LA COŞURILE DE DISPERSIE ALE AGENȚILOR ECONOMICI PRODUCĂTORI DE MATERIALE REFRACTARE SILICO-ALUMINOASE.

3.2. Metode analitice de laborator aplicate în practică pentru principalii poluanţi întâlniți în sectorul materialelor refractare

Oxidul de carbon (CO) se poate detecta şi măsura prin metode fizice şi chimice. Ca metodă fizică se utilizează în mod curent absorbţia în infraroşu şi determinarea valorii ei pe cale spectrometrică.

Metode chimice de detectare:

a) metoda cu clorură paladoasă

$$Pd\,Cl_2 + CO + H_2O = Pd + CO_2 + 2HCl \quad (1)$$

Din cauză apariţiei paladiului metalic se va produce o coloraţie neagră.

b) Metoda Tille

$$AgO + CO = Ag + CO_2 \quad (2)$$

Din cauza apariţiei argintului metalic, soluţia la început incoloră, se tulbură şi se înnegreşte.

c) Metoda cu pentoxid de iod (I_2O_5).

Oxidul de carbon acţionează ca reductor şi apare coloraţia albastră a iodului liber.

Detecţia oxidului de carbon se face prin observarea virării de culoare. Bioxidul de carbon se poate determina prin metoda spectrometrică de absorbţie în infraroşu, în absorbţia apei, care trebuie îndepărtată prin trecerea probei peste absorbanţi solizi.

Pe cale chimică, se utilizează o soluţie de clorură de bariu ($BaCl_2$) în apă, prin care se barbotează proba cu bioxid de carbon.

Se produce precipitarea carbonatului de bariu ($BaCO_3$). Din cantitatea de $BaCO_3$ determinat gravimetric se va deduce cantitatea şi concentraţia de CO_2.

Bioxidul de azot se absoarbe în reactivul Saltzman. În prezenţa bioxidului de azot va rezulta o coloraţie roşie care va fi citită spectrofotometric.

Oxidul de azot, se obţine prin diferenţă, adică se determină iniţial cantitatea de bioxid de azot din aer, după metoda de mai sus, apoi se face o nouă determinare pe o probă nouă de aer, după ce aceasta a fost trecută – prin barbotare – printr-o soluţie de 5% permanganat de potasiu în acid sulfuric 5%. În acest fel şi oxidul de azot este convertit în bioxid de azot şi la citirea spectrofotometrică se va obţine un nou rezultat.

3.3. Metode continue de control a agenţilor poluanţi în atmosferă

Întrucât poluarea aerului cu agenţi toxici prezintă un risc imediat pentru angajaţi, cât şi pentru populaţia din vecinătate, este necesar a se proiecta şi realiza aparate pentru controlul continuu al stării de poluare a atmosferei şi spaţiilor de lucru.

Acesta pentru a vedea pe de o parte expunerea organismelor la noxele respective, iar pe de altă parte pentru a alarma şi a lua măsurile ce se impun pentru fiecare situaţie în parte.

În principiu, un asemenea aparat, pentru controlul continuu se compune din:

- un sistem de vehiculare, sau absorția a aerului (a gazului);
- un traductor care să convertească proprietatea caracteristică concentraţiei agentului poluant în semnal electric sau optic;
- un aparat pentru măsurarea acestui semnal.

Pentru domeniul materialelor refractare, sistemele continue de control al poluanţilor sunt destul de slab prezentate, existând pe scară largă sisteme discontinue de control.

Folosirea metodelor continue de control trebuie introduse în cuptoarele de ardere, la morile de uscare măcinare, la morile de măcinare fină etc.

Parametri utilizaţi sunt gazele de ardere (CO, CO_2, NOx, pulberile).

3.4. Metode experimentale pentru determinarea poluării apei

Pentru apa potabilă, care poate deveni un vector foarte important în injectarea anumitor poluanţi în hrana oamenilor se fac determinări conform standardului 1342-71 pentru proprietăţile organoleptice, proprietăţile fizice şi chimice, radioactivitatea, proprietăţi bacteriologice, proprietăţi biologice.

Apele uzate industriale cuprind ape uzate rezultate în urma diverselelor procese industriale (spălări, răcire etc) precum şi apele uzate menajere.

Ambele categorii trebuie supuse epurării.

Controlul gradului de epurare se realizează prin determinarea anumitor parametrii înainte şi după epurare.

a)Determinarea conținutului de oxigen

Este foarte importantă prezența substanțelor organice în apă și a influenței lor asupra organismelor.

Pentru peşti, moluşte, microorganosme etc. din mediul acvatic prezența substanțelor organice în apă reprezintă o sursă de hrană fără de care ele nu pot exista.

Creşterea conținutului de substanță organică în apă înseamnă pe de o parte un nivel de trai superior pentru anumite populații din biocenoză.

Dar are şi un efect negativ prin faptul că substanțele organice, cu caracter chimic reducător consumă oxigenul dizolvat în apă, care este şi el necesar organismelor anaerobe.

Cu alte cuvinte, deşi substantele organice reprezintă o hrană pentru biocenoza respectivă, totuşi, blocând un alt factor de mediu important - respectiv oxigenul – acționează ca un agent poluant periculos.

Determinarea conținutului se face conform standardului 6536-82, conținutul apei în oxigen dizolvat se determină bazându-se pe reacția de oxidare a hidroxidului de mangan dizolvat $Mn(OH)_2$ în soluții puternic alcaline.

b)Determinarea coşumului biochimic de oxigen

Concentrația oxigenului dizolvat încă nu ne spune despre riscul de asfixiere în mediul acvatic, deoarece s-ar putea ca substanțele organice să fie în cantitate mai mare decât ar putea fi oxidate prin oxigenul dizolvat în apă şi atunci ele ar putea bloca în continuare oxigenul, chiar dacă am aera apa.

Pentru a determina acest necesar total de oxigen pentru oxidarea substanțelor organice există o procedură de a lăsa probele în repaus un timp suficient pentru perfectarea descompunerii biologice.

Acest timp, de regulă de cinci zile, este suficient pentru perfecţionarea descompunerii biologice.

Acest timp este perfecţionat pe plan internaţional la 5 zile, dar nu este exclusă utilizarea şi a altor metode de incubaţie.

În Romania, determinarea consumului biochimic de oxigen după 5 zile se face conform standardului 6560-82.

c)Determinarea consumului chimic de oxigen

Se determină conform standardului 6954-84.

Consumul chimic de oxigen (CCO) se referă nu numai la oxidarea substanţelor organice ci şi a celor anorganice oxidabile.

Oxidarea se face cu bicromat de potasiu în mediu acid.

În literatura de specialitate românească această probă este simbolizată CCO-Cr, iar în literatura internaţională de specialitate COD (Chemical Oxygen Demand).

Determinarea unor agenţi poluanţi specifici (detergenţi, amoniac) se pot determina prin metode chimice clasice sau metode moderne (cromatografia, spectrofotometria).

3.6. Controlul tehnologic al poluării

Controlul tehnologic al poluării se referă la totalitatea măsurilor, metodelor şi mijloacelor de depistare a agenţilor poluanţi, precum şi la sarcinile ce revin societăţilor rezultate din legistaţia în vigoare în ceea ce priveşte poluarea rezultată de pe fluxurile și tehnologia aplicată.

Controlul tehnologic al poluării este destul de strâns legat de controalele pentru asigurarea protecţiei muncii în interiorul societăţilor.

Din această cauză, anumite măsuri pe linia protecţiei muncii ajută în mod direct la reducerea poluării mediului înconjurător.

Un control tehnologic eficient presupune obligatoriu existenţa laboratoarelor pentru efectuarea analizelor fizice şi chimice esenţiale pentru determinarea concentraţiilor agenţilor poluanţi astfel încât măsurile să poate fi aplicate operativ.

PARTEA a II-a

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII ASUPRA POSIBILITĂŢILOR DE CONTROL ŞI REDUCERE A EMISIILOR DE PULBERI LA AGENŢII ECONOMICI PRODUCĂTORI DE MATERIALE REFRACTARE SILICO-ALUMINOASE ŞI VALORIFICAREA DEŞEURILOR PRĂFOASE CAPTATE ÎN INSTALAŢIILE DE EPURARE.

Capitolul 4. MĂSURAREA CANTITĂȚILOR DE NOXE ȘI IDENTIFICAREA SOLUȚIILOR DE CONTROL ȘI DE REDUCERE A EMISIILOR DE PULBERI LA UN AGENT ECONOMIC PRODUCĂTOR DE MATERIALE REFRACTARE SILICO-ALUMINOASE. Studiu de caz S.C. HELIOS S.A. Aștileu.

În aceast capitol al lucrării de doctorat, sunt prezentate soluții particulare de control și reducere a noxelor pentru societatea comercială S.C. HELIOS S.A. Aștileu.

Lucrarea a fost întocmită pe baza de documentări făcute la fața locului, respectiv a observațiilor făcute în teren, pe baza datelor tehnologice puse la dispoziție de către conducerea societății și pe baza determinărilor de noxe evacuate în mediul înconjurător.

Efectele activității S.C. HELIOS S.A. Aștileu, precum și a celorlalte societăți studiate, asupra mediului înconjurător vor fi estimate în funcție de poluanții emiși și care afectează calitatea factorilor de mediu. [20,21]

Produsele valorificabile din activitatea acestei societăți sunt însoțite de emisii care se prezintă sub formă gazoasă, solidă și lichidă.

Reducerea sau eliminarea acestor emisii este impusă de legislația de mediu și este condiția de bază pentru continuarea proceselor tehnologice, soluția practicată în prezent fiind în general evacuarea în mediu înconjurător de noxe și cantități importante de materii prime.

4.1. Descriere generală a societății analizate

Societatea S.C. HELIOS S.A. Aștileu este situată în partea de nord-vest a țării, în județul Bihor, la 35 km de orașul Oradea, în partea de est a satului Aștileu, la sud-est de orașul Aleșd.

Halda de deșeuri industriale a societății este situată la o distanță de 500 m de la limita societății spre orașul Alesd, de-a lungul văii Crișului Repede, în partea estică a satului Aștileu.

4.2. Descrierea secțiilor de producție și a proceselor tehnologice

La ora acuală, secția de șamotizare nu mai funcționează, unitatea utilizând doar deșeuri refractare.

Metodele de fabricare a cărămizilor de construcții sunt:

- Fabricarea cărămizilor de construcții prin metoda de presare
- Fabricarea cărămizilor și blocurilor ceramice prin metoda umedă

S.C. HELIOS S.A. Aștileu funcționează la capacitate redusă reușind totuși în anul 2018 să producă o gamă de produse cerute de piața internă cu un număr de 350 angajați.

Activitatea în această societate se desfășoara pe un schimb (8 h/zi) , sau două schimburi/zi în funcție de necesarul producției, cinci zile / săptămână, 280 zile/an .

Materiile prime folosite în anul 2018 sunt date în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Materii prime utilizate la producerea materialelor refractare silico-aluminoase[21]

Sortiment	Cantitate consumată, t/an 2018
Argila gri Butan	10.864,771
Argila Groza sort I	10.025,203
Argila Groza sort II	1.520,051
Argila roșie	19.685,857
Deșeuri refractare	7.131,320

Deșeu roșu	4.895,162
Nisip	1.784,995
Novolac	0,867
Intăritor	0,485
Argila micronizată	621,131
Feldspat	111,164
Rumeguș	1.051,447
Diatomită calcinată	24,056
Silicat de sodiu	23,087

Produsele fabricate în anul 2018 sunt date în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Produse ceramice și refractare fabricate de agentul economic analizat [21]

Sortimentul	**U.M.**	**Capacitatea proiectată, t/an**	**Producția obținută, t/an 2018**
Cărămizi refractare silico – aluminoase	t / an	105.000	10.238,357
Cărămidă roșie	t / an	-	18.693,494
Gresie antiacidă	t / an	-	574,174
Blocuri ceramice	t / an	-	8.573,387
Nisip peliculizat	t / an	-	36,650
Plăci termoizolatoare	t / an	27.000	19,110
Prafuri	t / an	-	352,214

4.3. Descrierea haldei de deșeuri

Suprafața totală a haldei este de 27.839 m^2. Halda are o lungime de 1.150 m și o înălțime medie de 8,5 m, cu taluzul de 60°. Baza mare a haldei este în medie de 18 m, iar baza mică este în medie de 12 m. Volumul de deșeuri depozitate este de cca. 150.000 m^3.

Între anii 1948-1992 (44 ani) s-au depozitat cca. 147.600 m^3 de deșeuri industriale. Din acestea cca. 70% reprezintă cenușă rezultată în urma arderii cărbunelui și zgura de cărbune de la secția de preparare a gazului de gazogen, restul de 30% reprezintă deșeuri de refractare care nu au putut fi refolosite în procesul de fabricație precum și alte deșeuri.

Din anul 1992, ca urmare a renunțării la folosirea gazului de gazogen drept combustibil și înlocuirea lui cu păcură, cele mai mari probleme cu poluarea datorată gazelor gudroanelor rezultate în urma procesului de transformare a cărbunelui în gaz de gazogen, au fost înlăturate. După începerea producției de cărămizi pentru construcții și mai tarziu a blocurilor ceramice în halda de deșeuri se depozitează anual cca. 300 m^3 de argilă steril, rezultată în urma impurificării argilei roșii.

În ultimii 10 ani s-au depozitat cca. 3.000 m^3 steril de haldă. Din datele de mai sus rezultă că numai 16% din volumul total de deșeuri a fost depozitat în această haldă.

Ținând cont de caracteristicile haldei respective, rampa de urcare a autocisternelor, raza de întoarcere, se estimează o capacitate maximă de depozitare de 175.000 m^3. La un volum maxim de depozitare de 1.000 m^3/an ar rezulta atingerea capacității maxime a depozitului de deșeuri în maximum 25 de ani.

Argila sterilă rezultată ca urmare a impurificării argilei roșii se transportă la halda de deșeu.

Halda de deșeuri ocupă o suprafață apreciabilaă de teren, suprafața scoasă din circuitul agricol. Materialele din haldă constituie o sursă importantă de poluare, deoarece cele fine pot

fi antrenate cu ușurință de către vânt. Materialele acide, sărace în elemente nutritive, pot contribui în timp la sărăcirea solurilor pe care sunt depuse.

Din activitatea industrială desfășurată în societate în anul 2018 au rezultat cantități importante de deșeuri (tabelul 4.1.), o parte dintre ele fiind livrate altor societăți spre valorificare, altă parte fiind depozitată pe halda de deșeuri.

Tabelul 4.3. Cantități de deșeuri rezultate în 2018 la agentul economic analizat [21]

Tipul deșeului	**Cantitatea**	**UM**
Deșeuri feroase	168,040	t
Deșeuri neferoase	2,09	t
Anvelope uzate	74	buc.
Acumulatori uzați	24	buc.
Deșeu de materiale refractare	496,03	t
Deșeu materiale de construcție roșu	3.772,24	t
Ulei uzat	0,639	t
Nămol de la epurarea apelor	10,0	t
Deșeu industrial sub formă de moloz	550,0	t

Procesele tehnologice care au loc la fabricarea materialelor refractare și de construcții produse de S.C. Helios S.A. Aștileu, sunt însotite de importante degajări de praf, care duc la depășiri ale concetrațiilor maxime admise atât la pulberi totale, cât și la pulberi sedimentale. Principala cauză care duce la această situație este cea de nefuncționare a utilajelor de desprăfuire existente, la deteriorarea sau lipsa unor carcase aferente utilajelor generatoare de praf, uzura fizică si îndelungată a utilajelor tehnologice etc.

4.7. Concluzii ale studiului de caz la agentul economic analizat

Efectele activității industriale din sectorul produselor refractare asupra mediului înconjurător pot fi estimate în funcție de poluanții emiși, poluanți care afectează în diverse moduri calitatea factorilor de mediu.

Produsele valorificabile rezultate din activitatea acestor societăți sunt însotite de emisii care se prezintă sub forma solidă, lichidă și gazoasă.

Reducerea și/sau eliminarea acestor emisii este impusă de continuarea proceselor productive, soluția practicată în prezent fiind de cele mai multe ori evacuarea în mediul înconjurător de mari cantități de noxe și mari cantități de materii prime.

Principalii factori de mediu afectați de interacțiune cu aceste emisii sunt aerul, apa, solul, vegetația și, bineînțeles, omul, atât ca urmare a poluării directe în zona respectivă, cât și din cauza poluării aerului, apei, solului.

Industria producătoare de materiale refractare, alături de alte industrii: materiale de construcții, metalurgică sunt energo-intensive și poluatoare.

Principalul factor de mediu afectat este aerul, iar principala noxă generată este pulberea. Indiferent de caracteristicile fizico-chimice ale fiecărui tip de pulbere în parte, prezența acestora peste limitele impuse de legislația în vigoare, constituie un important semnal de alarmă atât pentru cei responsabili cu procesele de producție respective, cât și pentru întreaga populație.

Capitolul 5. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND RECICLAREA DEŞEURILOR REFRACTARE CU GRANULAŢIE FINĂ LA PRODUCEREA DE BLOCURI CERAMICE TERMOREZISTENETE

Tehnologia de producere a blocurilor ceramice

Pentru fabricarea blocurilor ceramice, cu liant hidraulic de bază este necesară folosirea cimentului, optându-se pe folosirea în proporţie egală de ciment aluminos 5% şi ciment Portland 5%. [27,30,36,37,38]

Cu privire la folosirea zgurii, prelucrabilitatea destul de bună a acesteia, însoţită de preţul de cost scăzut al ei, o recomandă.

Dar nu trebuie neglijată repartiţia granulometrică. În acest sens se preferă fracţia grosieră (2,5-0,2 mm), și nu cea fină (0,02-0,002 mm), deoarece o proporţie prea mare de fin, determină o scădere a rezistenţei mecanice cu efect de deformare a nucleului blocului ceramic. [37,38]

Prin introducerea deşeului refractar în deficitul finului de zgură, se umăreşte mărirea rezistenţei mecanice în primă fază, iar cu efect ulterior în utilizarea lui prin densificarea produsului, o scădere a porozităţii, deci o absorbţie mai mică a apei.

Urmărindu-se o compactizare maximă s-au încercat încă 6 variante de variaţie a procentelor de deşeu refractar, 28 A, prezentate în figurile 5.6-5.11.



Fig. 5.6. Proba de test nr.1



Fig. 5.7. Proba de test nr.2



Fig.5.8 Proba de test nr.3



Fig.5.9 Proba de test nr.4



Fig.5.10 Proba de test nr.5



Fig.5.11 Proba de test nr.6

În tabelul 5.4. sunt prezentate compozițiile chimice ale materiilor prime, iar în tabelul 5.5 sunt prezentate reţetele de fabricaţie.

Tabelul 5.4. Compozițiile chimice ale materiile prime

Materia primă	**Compoziţia chimică**						
	SiO_2	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**
Zgură	35,28	2,09	6,84	2,92	38,20	0,24	0,07
Deşeu cărămidă	41,75	52,5	1,55	0,8	0,65	1,1	1,65
Nisip	87,09	-	-	-	-	1,41	7,11
Multibat	3,00	-	-	60,0	-	-	-
Ciment	20,73	5,32	4,91	61,36	1,98	0,47	0,93

Tabelul 5.5 Reţete de fabricaţie a blocurilor ceramice

Mat.prime	**Zgură**	**Deşeu 28A**	**Nisip**	**Ciment Portland**	**Ciment alb**	**Multibat**
R1 [%]	60	20	5	5	-	-
R2 [%]	50	30	10	10	-	-
R3 [%]	40	40	10	10	-	-
R4 [%]	50	15	15	5	-	5
R5 [%]	50	15	15	-	5	10
R6 [%]	-	60	20	-	20	-

Determinându-se caracteristicile fizice ale produselor rezultate s-au obţinut valorile consemnate în tabelul 5.6.

Tabelul 5.6. Rezultatele determinării proprietăților fizice ale rețetelor 1-6

Reţeta	**Absorbţie**	**Densitate**	**Porozitate**
R1 [%]	14,3	1,86	27,3
R2 [%]	14,3	1,77	25,3
R3 [%]	14,7	1,81	26,6
R4 [%]	12,3	1,92	23,6
R5 [%]	8,8	2,0	17,6
R6 [%]	13,4	1,93	25,8

Analizând rezultatele a fost aleasă reţeta R5 pentru fabricarea blocurilor ceramice.

Având în vedere faptul că tehnologia de producere a blocurilor ceramice termorezistene necesită o preparare a materiilor prime de tip zgură naturală, deşeuri refractare, identică cu cea pentru producerea de cărămizi refractare după tehnologia clasică, toate utilajele din fluxul respectiv există în cadrul S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia. [18]

Amplasarea utilajelor nu suferă nicio modificare faţă de cel existent la ora actuală, fluxul materialelor prime fiind cel indicat în figura 6.1.

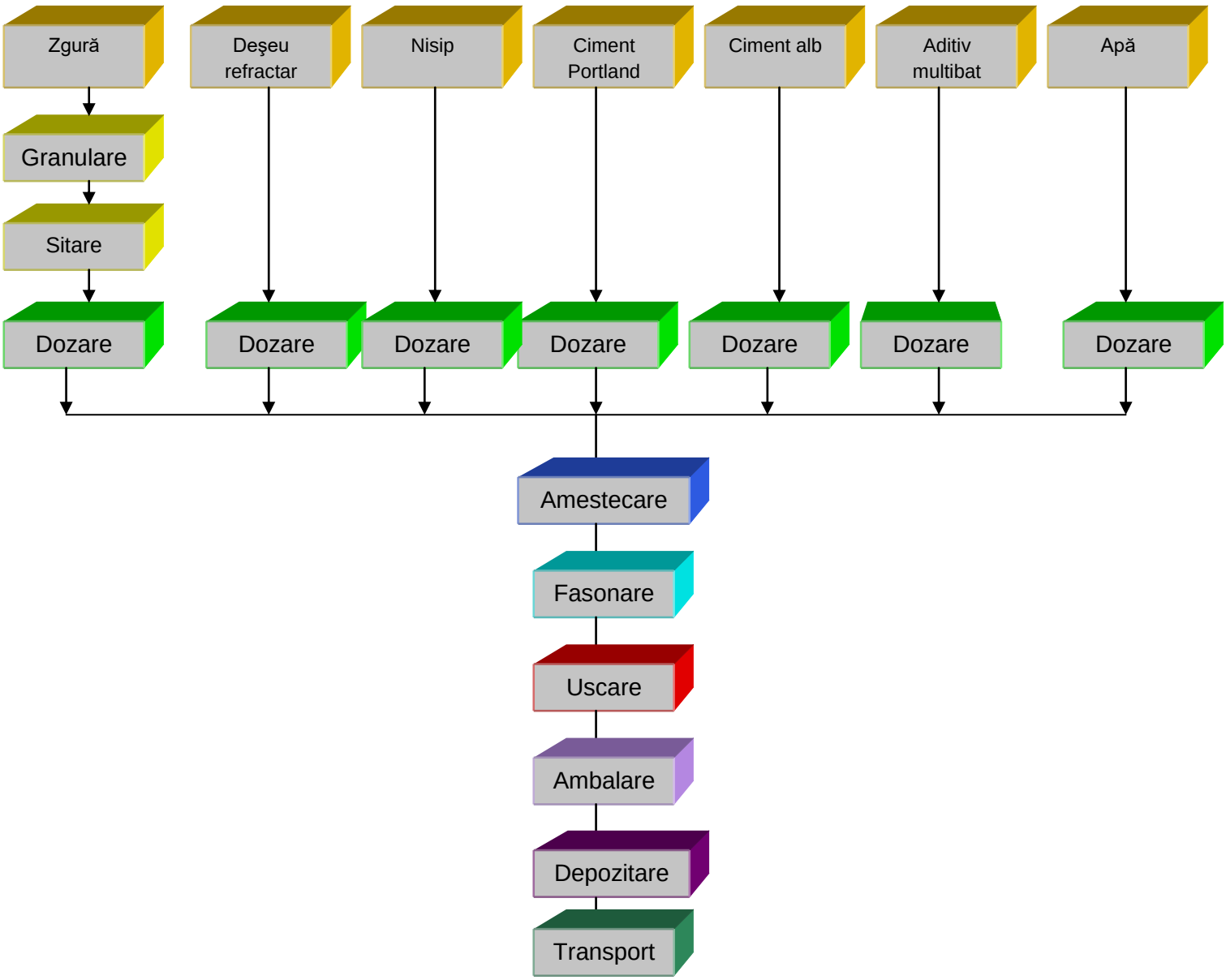


Fig. 6.1 Flux tehnologic pentru producerea blocurilor ceramice termorezistente utilizând deșeu refractar

În figura 6.2 sunt prezentate blocuri ceramice obținute fără deșeu refractar în rețeta de fabricație, iar în figura 6.3 blocuri ceramice obținute utilizând și deșeu reftactar în rețeta de fabricație.



Fig.6.2. Blocuri ceramice fără deșeu refractar în rețeta de fabricație



Fig.6.3. Blocuri ceramice obținute folosind deșeu refractar în rețeta de fabricație

6.4. Cercetări experimentale pentru caracterizarea fizico-chimică a lotului fabricat

Lotul de produse ceramice obţinut a fost analizat din punct de vedere fizico-chimic avându-se în vedere produsele fabricate curent pe fluxul tehnologic de la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia.

S-au notificat rezultatele medii corespunzătoare celor două tipuri de produse și în concordanţă cu reglementările impuse de standardele românești s-au tabelat rezultatele.

În tabelele 6.5 si 6.6 se pot urmări comparativ caracteristicile de producere a blocurilor ceramice standard, fără deșeu refractar și a lotului produs la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia utilizând deșeu refractar.

Tabel 6.5. Prezentare comparativă a proprităților fizico-chimice ale blocurilor ceramice, produse fără deșeu refractar în rețetă și cu deșeu refractar

Caracteristici	**Bloc ceramic obținut fără deșeu refractar în rețeta de fabricație**	**Bloc ceramic obținut cu deseu refractar în rețeta de fabricație Lot experimental CCPPR**
Dioxid de siliciu,(SiO_2),%,	38	36.5
Trioxid de aluminiu,(Al_2O_3), %,	9	10
Tioxid de fier ,(Fe_2O_3), %,	5	5,5
Oxid de calciu (CaO), %,	8	9
Oxid de magneziu (MgO), %	20	15
Pierdere la calcinare,(PC),%	20	25
Densitate aparentă după uscare la 105±5°C,g/cm^3	2,0	1.8
Rezistenţa la compresiune la 7 zile după presatre,N/mm^2,	16.8	15.2
Rezistenţa la compresiune la 28 zile după presatre,N/mm^2	20.8	19.1
Porozitate,%	17.8	27.6
Gelivitate după 25 cicluri, pierdere%	5	12

Tabel 6.6. Prezentare comparativă a dimensiunilor blocurilor ceramice, produse fără deșeu refractar în rețetă și cu deșeu refractar

Denumire	**Bloc ceramic produs la CCPPR**	**Bloc ceramic standard**
Lungime, (mm)	245	245
Lăţime, (mm)	118	118
Înălţime, (mm)	66	66
Masa, (kg)	3,760	3,870
Volumul, (dm^3)	1,923	1,923

Fabricarea blocurilor ceramice, ca liant hidraulic de bază este necesară folosirea cimentului, întrucât rezistenţa produsului după întărire este mai bună.

Cu privire la folosirea zgurii, prelucrabilitatea destul de bună a acesteia, însoţită de preţul de cost scăzut al ei recomandă folosirea în proporţie de până la 50 % din masă.

O atenţie deosebită trebuie atribuită granulometriei zgurii, căci o proporţie prea mare de fin, determină o scădere a rezistenţelor mecanice, o deformare a nucleelor.

În cazul folosirii deşeului refractar se are în vedere folosirea fracţiilor care conferă un schelet structural masei ceramice.

Folosirea deşeului refractar vizează totodată prin faptul că este un produs ars şi absorbţia lui este foarte mică, reducerea capacităţii de absorție a produsului ceramic.

Efectul imediat este o creştere a ciclurilor îngheţ-dezgheţ al produsului ceramic final, un deziderat foarte important de atins pentru un bloc ceramic folosit în construcţii.

7.1. Aspecte economice privind fabricația blocurilor ceramice utilizând în rețetă și deșeu refractar

Având ca referinţă reţetele de fabricaţie a blocurilor ceramice conform celor prezentate anterior şi a produselor realizate la S.C. UNIREA MATCONS SCHELA S.A. Tg.Jiu, s-a stabilit preţul de cost pentru cele două tipuri de produse.

Preţul de cost al materiilor prime este redat în tabelul nr.7.1.

Tabelul 7.1. Preţul de cost al materiilor prime folosite la fabricatia blocurilor ceramice

Materia primă	**Preţ lei/t**	**Valoare,lei**			
		Blocuri ceramice produse la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia		**Blocuri ceramice produse la S.C. UNIREA S.A. Târgu Jiu**	
		%	**lei/t**	**%**	**lei/t**
Ciment Portland	2500	5	125.0	16	400.0
Ciment alb	2930	5	146.5	-	-
Zgură	10	50	5.0	70	7.0
Nisip	400	15	60.0	14	56.0
Deşeu refractar	650	15	97.5	-	-
Multibat	400	10	40.0	-	-
	Total	100	474.0	100	463.0

Preţul de cost estimativ al celor două tipuri de produse realizate cu deșeu refractar în rețeta de fabricație (lot experimental S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia) și fără deșeu refractar în rețeta de fabricație S.C. UNIREA MATCONS SCHELA S.A. Târgu Jiu, este redat în tabelul 7.2.

Tabelul 7.2. Preţul de cost comparativ al celor două tipuri de blocuri ceramice produse cu și fără deșeu refractar în rețeta de fabricație

Elemente de calcul	**Valoare, lei/t**	
	Blocuri ceramice produse la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia	**Blocuri ceramice produse la S.C. UNIREA S.A. Târgu Jiu**
Materii prime	474.0	463.0
Cheltuieli de aprovizionare şi transport,10%	47.4	46.3
Energie electrică şi combustibil	200.0	200.0
TOTAL Materii Prime	721.4	709.3
Manoperă totală	17.5	17.5
Cheltuieli secţie, 60%	10.5	10.5
Cost secţie	749.4	737.3
Cheltuieli intreprindere, 15 %	112.4	110.6
Cost uzină	861.8	847.9
Cheltuieli de desfacere,5%	43.1	42.4
Beneficiu,5%	43.1	42.4
TOTAL	948.0	932.7
Preţ livrare, lei/t	950.0	935.0
Preţ livrare, lei/buc	3.63	3.50

Din tabelul 7.2. se observă că preţul de cost al produsului propus în conformitate cu tehnologia propusă în această lucrare este cu cca.15 lei/tona (0,13 lei/bucata) mai ridicat decât cel fabricat în mod curent pe fluxul de la un agent economic producător de blocuri ceramice S.C. UNIREA MATCONS SCHELA S.A. Târgu Jiu, în timp ce caracteristicile acestuia sunt mai bune, obţinându-se durabilităţi mai mari (rezistenţă dublă în condiţii de îngheţ-dezgheţ).

Acest lucru justifică preţul de livrare, soluţia propusă fiind avantajoasă din punct de vedere economic.

Totodată folosirea deşeului refractar, implică însă şi un alt aspect, care ţine de protecţia mediului, atât prin eliminarea unei exploatări mai avansate a carierelor de zgură cât şi prin eliminarea unor deşeuri care nu-şi găsesc o refolosire raţională în circuitul economic.

Aceste deşeuri nu mai pot fi refolosite în domeniul refractar din cauza unor impurităţi (zguri) rămase din cuptoarele sau utilajele siderurgice la care au fost înzidite.

Depozitarea lor la nivelul solului sau în gropi nu este posibilă, datorită caracterului steril al deşeului, cu efect asupra regnului vegetal şi animal.

Fabricarea blocurilor ceramice, ca liant hidraulic de bază este necesară folosirea cimentului, întrucât rezistenţa produsului după întărire este mai bună.

Cu privire la folosirea zgurii, prelucrabilitatea destul de bună a acesteia, însoţită de preţul de cost scăzut al ei recomandă folosirea în proporţie de până la 50 % din masă.

O atenţie deosebită trebuie atribuită granulometriei zgurii căci o proporţie prea mare de fin, determină o scădere a rezistenţelor mecanice, o deformare a nucleelor.

În cazul folosirii deşeului refractar se are în vedere folosirea fracţiilor care conferă un schelet structural masei ceramice.

Folosirea deşeului refractar vizează totodata prin faptul că este un produs ars şi absorbţia lui este foarte mică, reducerea capacităţii de absorție a produsului ceramic.

Efectul imediat este o creştere a ciclurilor îngheţ-dezgheţ al produsului ceramic final, un deziderat foarte important de atins pentru un bloc ceramic pentru construcţii.Efectele de mediu la reciclarea deșeurilor refractare sunt evidente și extrem de importante.

C. CONCLUZII FINALE, CONTRIBUŢII ORIGINALE ȘI DIRECŢII VIITOARE DE CERCETARE

C.1. Concluzii finale rezumative

Tema propusă a tezei de doctorat a fost, proiectarea și realizarea unei noi tehnologii care să permită fabricarea unor blocuri ceramice la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia, utilizând în rețeta de materii prime, deșeuri refractare generate la S.C. Helios S.A. Aștileu.

În teza de doctorat s-a abordat în primul rând identificarea tipurilor de noxe generate în activitatea economică a unui agent economic producător de materiale ceramice și refractare, identificarea surselor de emisie a noxelor, a cantităților de noxe, a găsirii soluțiilor reale de micșorare a emisiilor de noxe, iar în al doilea rând și definitivarea unei tehnologii care să permită valorificarea deșeurilor reciclabile din industria materialelor refractare cu obținerea de materiale de construcţii noi, care se pot utiliza cu succes în construcţii civile sau chiar industriale.

Industria producătoare de materiale refractare este citată drept o industrie poluatoare.

Noxele cele mai importante întâlnite în acest domeniu sunt pulberile, gazele de ardere, deşeurile rezultate din procesele tehnologice.

Industria materialelor refractare se diferenţiază destul de mult de celelalte sectoare ale industriei ceramice.

Domeniul refractarelor silico-aluminoase studiat în acestă teză de doctorat, se înrudeşte oarecum cu cel al cărămizilor de construcţie pentru fluxurile de amestec-presare-ardere, precum şi cu cel al producerii cimentului, în special în partea de flux de obţinere a şamotelor.

Cea mai importantă componentă a poluării din acest domeniu este cea a desprăfuirilor. Emisiile şi imisiile de pulberi din procesele tehnologice de fabricare a produselor refractare îmbracă o formă foarte importantă, deoarece conţin bioxid de siliciu liber cristalin sau metale grele.

Obţinerea materialelor refractare silico-aluminoase implică folosirea materiilor prime cu conţinut ridicat de bioxid de siliciu liber, deosebit de nociv pentru sănătatea oamenilor.

În prima parte a cercetărilor proprii efectuate pentru îndeplinirea obiectivelor tezei de doctorat a fost realizat un studiu de caz privind identificarea surselor de poluare la un agent economic producător de materiale refractare și ceramice.

Studiul de caz a urmărit identificarea tipurilor și cantităților de noxe, precum și identificarea soluțiilor de micșorare a emisiilor de noxe prin imbunătățiri ale fluxurilor tehnologice, prin introducerea unor instalații speciale de captare și neutralizare a noxelor emise în aer, apă și sol.

Controlul tehnologic al poluării se referă la totalitatea măsurilor, metodelor şi mijloacelor de depistare a agenţilor poluanţi, precum şi la sarcinile ce revin societăţilor rezultate din legistaţia în vigoare în ceea ce priveşte poluarea rezultată de pe fluxurile și tehnologia aplicată.

Controlul tehnologic al poluării este destul de strâns legat de controalele pentru asigurarea protecţiei muncii în interiorul societăţilor.

Din această cauză, anumite măsuri pe linia protecţiei muncii ajută în mod direct la reducerea poluării mediului înconjurător.

Un control tehnologic eficient presupune obligatoriu existenţa laboratoarelor pentru efectuarea analizelor fizice şi chimice esenţiale pentru determinarea concentraţiilor agenţilor poluanţi, astfel încât măsurătorile să poată fi aplicate operativ.

Specificul activităților industriale din ramura producătoare de materiale refractare generează ca poluant principal emis în atmosferă, pulberile.

Aceste pulberi sunt captate de diverse instalații tehnologice și doar o mică parte sunt emise în mod controlat în atmosferă, prin intermediul unor coșuri de evacuare.

Se constată că utilajele de desprăfuire nu funcționau la parametrii proiectați, din cauza uzurii fizice și a duratei de viață.

Există de asemenea cantități importante de pulberi care se emit din cauza neetanșeităților, lipsa unor uși, ferestre, din cauza ventilației naturale a halelor de producție, dar și din cauza nefuncționării utilajelor de desprăfuire.

În urma analizării solurilor și a măsurătorilor efectuate asupra solurilor din vecinătatea societății, rezultă că, acestea nu au suferit modificări esențiale din punct de vedere structural sau chimic.

Poluarea cu pulberi fiind factorul cel mai important al societății nu afectează solul și nici vegetația, ea afectând în timp sănătatea oamenilor producând boli profesionale, cum sunt fibroza și silicoza.

De asemenea, chiar dacă nu se ajunge la boli profesionale afectează sănătatea prin scăderea generală a imunității organismelor umane.

Pulberile emise de societățile productive din sectorul de refractare sunt în bună parte (70%) pulberi mari, cu diametre de 0,1-1 mm și ele se depun în imediata apropriere a locurilor de emisie. Pulberile în suspensie au diametre mici de până la 20 microni, deci putem considera că o fracție relativ mică dintre pulberile cu diametre cuprinse între 0 - 0,5 mm o constituie pulberile în suspensie.

Ca urmare a determinărilor realizate, s-a constatat că cea mai mare cantitate de pulberi se evacuează în atmosferă la sectorul de măcinare, granulare, dozare, amestec, presare și transport pneumatic. Se constată că utilajele de desprăfuire nu funcționau la parametrii proiectați datorită uzurii fizice și morale.

În consecință, se impune executarea unor proiecte tehnice de modernizare a instalațiilor de desprăfuire, a fluxurilor tehnologice, care să urmărească racordarea tuturor utilajelor generatoare de noxe la instalațiile de captare.

Categoria de deșeuri solide identificate la S.C. Helios S.A. Aștileu, este reprezentată de către prafurile refractare silico-aluminoase captate în instalațiile de epurare și, de reziduu mărunt de material refractar rezultat la fasonarea produselor fabricate de către această societate.

În continuarea cercetărilor experimentale proprii din cadrul tezei de doctorat, obiectivul a fost stabilirea unei tehnologii de valorificare a deșeului refractar prin introducerea acestuia în rețetele de fabricație a unor materiale de construcții de tipul blocurilor ceramice.

În prezent, există numeroase societăţi care fabrică blocuri ceramice, dar din documentarea efectuată, nu există niciuna care să includă în reţeta de fabricaţie deşeuri de cărămizi refractare.

Cercetarea a avut ca obiectiv principal deşeurile de cărămizi refractare care, într-o proporţie mică, sunt reluate în fluxurile tehnologice din sectorul refractar, dar o mare parte pot fi valorificate în sectorul materialelor de construcţie.

În urma studiului realizat în cadrul acestei lucrări, respectiv, pe baza rezultatelor obţinute, s-a concluzionat că acest tip de material de construcţii - blocuri ceramice - se pretează foarte bine la construiri de: zidării interioare pentru case, hale industriale, coşuri de gaze calde rezultate de le arderea unor procese industriale sau centrale termice, alte locuri ce nu vin în contact direct cu agenţii agresivi (umezeală, acizi etc.).

Fabricarea blocurilor ceramice, ca liant hidraulic de bază, este necesară folosirea cimentului, întrucât rezistenţa produsului după întărire este mai bună .

Cu privire la folosirea zgurii, prelucrabilitatea destul de bună a acesteia, însoţită de preţul de cost scăzut al ei, recomandă folosirea în proporţie de până la 50 % din masă.

O atenţie deosebită trebuie atribuită granulometriei zgurii căci, o proporţie prea mare de fin, determină o scădere a rezistenţelor mecanice, o deformare a nucleelor.

În cazul folosirii deşeului refractar se are în vedere folosirea fracţiilor care conferă un schelet structural masei ceramice.

Folosirea deşeului refractar vizează totodată prin faptul că, este un produs ars şi absorbţia lui este foarte mică, reducând capacitătea de absorbție a produsului ceramic.

Efectul imediat este o creştere a ciclurilor îngheţ-dezgheţ al produsului ceramic final, un deziderat foarte important de atins pentru un bloc ceramic pentru construcţii.

Pentru fabricarea blocurilor ceramice, cu liant hidraulic de bază este necesară folosirea cimentului, optându-se pentru folosirea în proporţie egală de ciment aluminos 5% şi ciment Portland 5%.

Dar nu trebuie neglijată repartiţia granulometrică. În acest sens se preferă fracţia grosieră (2,5-0,2 mm) în detrimentul celei fine (0,02-0,002 mm), deoarece o proporţie prea mare de fin, determină o scădere a rezistenţei mecanice cu efect de deformare a nucleului blocului ceramic.

Prin introducerea deşeului refractar în deficitul finului de zgură, se umăreşte mărirea rezistenţei mecanice în primă fază, iar cu efect ulterior în utilizarea lui prin densificarea produsului, o scădere a porozităţii, deci o absorbţie mai mică a apei.

Urmărindu-se o compactizare maximă, s-au încercat încă 6 variante de variaţie a procentelor de deşeu refractar, 28 A.

Analizând rezultatele, a fost aleasă reţeta R5 pentru fabricarea blocului ceramic, pe baza căreia a fost fabricat un lot experimental de blocuri ceramice, care au fost testate din punct de vedere al calității și s-au dovedit corespunzătoare.

Din punct de vedere economic, reciclarea deșeurilor refractare este posibilă tehnologic, analizând costurile și beneficiile.

De asemenea, efectele sunt și ele de luat în seamă.

Preţul de cost al produsului propus în conformitate cu tehnologia definitivată în teza de doctorat, este cu 15 lei/tonă (0,13lei/bucată) mai ridicat, dacât cel fabricat în mod curent pe fluxul de la un agent economic producător de blocuri ceramice S.C. UNIREA MATCONS SCHELA S.A. Târgu Jiu, în timp ce caracteristicile acestuia sunt mai bune, obţinându-se durabilităţi mai mari (rezistenţă dublă în condiţii de îngheţ-dezgheţ). Acest lucru justifică preţul de livrare, iar soluţia propusă fiind avantajoasă din punct de vedere economic.

Totodată, folosirea deşeului refractar implică însă şi un alt aspect, care ţine de protecţia mediului, prin valorificarea unor deşeuri care nu-şi găsesc o refolosire raţională în circuitul economic.

Aceste deşeuri nu mai pot fi refolosite în domeniul refractar din cauza unor impurităților (zguri) rămase din cuptoarele sau utilajele siderurgice la care au fost înzidite.

Depozitarea lor la nivelul solului sau în gropi nu este posibilă, din cauza caracterului steril al deşeului, cu efect asupra regnului vegetal şi animal.

Efectele de mediu la reciclarea deșeurilor refractare sunt evidente și extrem de importante.

C.2. Contribuții personale, originale

Cercetările întreprinse în cadrul tezei de doctorat au avut drept scop stabilirea unei tehnologii de valorificare a deșeurilor solide silico-aluminoase rezultate în activitatea de producere de materiale ceramice și refractare la agenți economici de profil.

Tema tezei de doctorat a fost propusă şi acceptată în scopul identificării poluaților emiși în aer, apă, sol, a găsirii unor soluții de micșorare a emisiilor de noxe la producerea materialelor ceramice și refractare, dar și proiectării și definitivării unei tehnologii care să permită reciclarea deșeurilor prăfoase silico-aluminoase, la fabricarea unor produse refractare corespunzătoare cerinţelor impuse de solicitările actuale ale beneficiarilor din industria materialelor de construcție.

Pentru îndeplinirea obiectivul angajat al tezei de doctorat, pe parcursul stagiului doctoral am efectuat activități de documentare științifică, experimente de laborator și experimente pe instalații pilot, am colaborat cu cercetători și specialişti din cadrul S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia, S.C. Helios S.A. Aștileu Oradea, Universităţii POLITEHNICA din Bucureşti - Facultatea Știința și Ingineria Materialelor, cu specialişti din sectorul metalurgic, industriei ceramicii, refractarelor etc.

Contribuțiile originale, proprii aduse în cadrul tezei de doctorat sunt susținute de următoarele activități:

1. Am efectuat un studiu documentar pe baza literaturii de specialitate privind tipurile de poluanți emiși în apă, aer, sol la producerea materialelor ceramice și refractare, precum și influențele nefaste pe care aceste noxe le au asupra mediului, vegetației, regnului animal și nu în ultimul rând asupra sănătății oamenilor.

2. Am efectuat un studiu documentar al situației actuale privind posibilităţile de control şi reducere a poluării la coşurile de dispersie ale agenților economici producători de materiale refractare silico-aluminoase.

3. Am efectuat cercetări proprii la un agent economic producător de materiale ceramice și refractare, finalizate cu măsurarea cantităților de noxe și identificarea soluțiilor de control și de reducere a emisiilor de pulberi la un agent economic producător de materiale refractare silico-aluminoase, realizând după toate regulile impuse un studiu de caz la S.C. HELIOS S.A. Aștileu, Oradea.

4. Ca urmare a identificării cantităților importante de deșeuri prăfoase silico-aluminoase generate ca urmare activității economice a societății S.C. HELIOS S.A. Aștileu, județul Oradea, am desfășurat cercetări experimentale de reciclare a acestor deșeuri cu producerea de blocuri ceramice termorezistente.

Cercetările s-au desfășurat în cadrul Centrului de Cercetare, Proiectare și Producție Refractare din Alba Iulia. În cadrul acestor cercetări am studiat tipuri de materii prime posibile folosite pentru prepararea de rețete care să includă proporții diferite de deșeu refractar colectat de la S.C. Helios S.A. Aștileu și de la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia.

Am studiat mai multe rețete de fabricație care au condus la obținerea unor blocuri ceramice termorezistente, determinînd proprietățile fizice și chimice ale produselor finite obținute, care să poată fi acceptate de beneficiarii din industria materialelor de construcții.

Analizele comparative ale rețetelor de fabricație și a caracteristicilor blocurilor ceramice termorezistente obținute, am determinat rețeta optimă.

5. Pe baza acestei rețete optime am obținut, cu sprijinul cercetătorilor de la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia, un lot pilot de blocuri ceramice, am efectuat cercetări experimentale utilizând echipamentele de la S.C. CCPPR S.A. Alba Iulia pentru caracterizarea fizico-chimică a lotului fabricat.

6. Am efectuat pe baza datelor din tehnologia de fabricație definitivată o analiză economică pentru stabilirea prețului de cost al produselor realizate, dovedind că aceste produse se încadrează în costuri de fabricație care permit să fie comercializate.

7. Am efectuat caietul de sarcini care finalizează tehnologia proiectată, confirmată atât tehnologic cât și economic.

Obiectivele principale ale tezei au fost reflectate în articole şi lucrări prezentate la simpozioane și publicate în reviste de specialitate. Rezultatele cercetărilor au fost prezentate, discutate şi aprobate la o serie de forumuri ştiinţifice de specialitate.

C.3. Direcţii viitoare de dezvoltare a cercetărilor din teza de doctorat

1. Cercetările experimentale realizate în teza de doctorat au permis identificarea unor soluții de micșorare a poluării la sursa de emisie.

Se consideră necesară achiziția de aparatură modernă de captare a noxelor și de neutralize a lor înainte de a fi emise în atmosferă, sau în pânza freatică ca apă reziduală.

2. Este necesară continuarea cercetărilor în vederea modernizării tehnologiilor de fabricație a materialelor ceramice și refractare, astfel încât cantitățile de deșeuri să fie minimizate și reciclate în totalitate.

3. Se impune continuarea cercetărilor experimentale cu realizarea de rețete de fabricație cât mai diverse în care ponderea deșeurilor reciclate să fie cât mai mare.

4. Se recomandă continuarea cercetărilor experimentale cu rețete în care să se afle și deșeuri reciclate și care să conducă la obținerea și a altor produse cerute și pe piața materialelor de construcții sau a industriei metalurgice.

5. Este necesară urmărirea exploatării la beneficiari a produselor ceramice și refractare realizate din materii prime care conțin și deșeuri reciclate, astfel încât, prin rezultatele obținute să se poată reveni, dacă este cazul, și îmbunătăți rețelele de fabricație.

DISEMINAREA REZULTATELOR DIN TEZA DE DOCTORAT

Lucrări publicate în reviste în domeniul tezei:

1. **Elisa–Florina PLOPEANU**, Cristian PANDELESCU, Nicolae CONSTANTIN, Elena Madalina VLAD, Radu Vasile BUZDUGA, Dorica MIRON BUZDUGA; Identification of pollution sources and types of pollutants in an economic agent producing refractory materials, ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering, Tome XVIII [2020] | Fascicule 3 [August], pag 99-106, indexata B+, BDI, http://annals.fih.upt.ro/indexes.html
2. C. Mititelu, M. Hritac, N. Constantin, **E.-F. Plopeanu**, A. Ioana, M. Ciurdas, C. Pandelescu, Analysis of the recycling possibilities of ferrous waste with small granulation in cupolas furnace, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82, Iss. 3, 2020 ISSN 1454-2331, pag 221-230 , **indexata ISI**, **WOS:000610098500019**
3. Marian Simion Stratescu, Nicolae Panait, **Elisa-Florina Plopeanu**, Mariana Ciurdaș, Analysis of the possibilities of transformation a used industrial oil in general use grease; U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82, Iss. 3, 2020 ISSN 1454-2331, pag 261-270, **indexata ISI, WOS:000610098500022**
4. Cristian PANDELESCU**, Elisa–Florina PLOPEANU**,Nicolae CONSTANTIN, Elena Mădălina VLAD; Remedy by reconditioning the metal parts defects from the component of pumping aggregates; ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering, Tome XVIII [2020] | Fascicule 2 [May], pag 169-175, indexata B+, BDI, http://annals.fih.upt.ro/indexes.html
5. Cristian PANDELESCU, **Elisa-Florina PLOPEANU**, Nicolae CONSTANTIN, Elena Mădălina VLAD; Analysis of the current situation concerning the duration of use and the main defections of the pumping aggregates, ACTA TECHNICA CORVINIENSIS – Bulletin of Engineering [e–ISSN: 2067–3809], TOME XIII [2020] | FASCICULE 2 [April – June], pag 147-152, indexată B+, BDI , http://acta.fih.upt.ro/index.html
6. Nicolae Constantin, Ana Virginia Socalici, Radu Buzduga, Alina Cristina Mihaiu, Cristian Dobrescu, Octavian Nicolae Stanasila, **Elisa-Florina Plopeanu**, Elena Madalina Vlad, Experimental research on a semi-industrial pilot scale for obtaining

carbofer pellets in rotary tubular furnace, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 83, Iss. 1, 2021, ISSN 1454-2331, **indexata ISI**, **WOS: 000627764100014**

7. **Elisa-Florina PLOPEANU,** Radu Vasile BUZDUGA, Nicolae CONSTANTIN, Bogdan FLOREA, Experimental research on the recycling of fine-granulated refractory waste in the production of heat-resistant ceramic blocks, ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering, Tome XVIII [2020],FASCICULE 4, pag.74-82 indexata B+,BDI, http://annals.fih.upt.ro/indexes.html
8. Andrei, V (Andrei, Victor) ; Stancel, CD (Stancel, Constantin Domenic); **Plopeanu, EF** (**Plopeanu, Elisa Florina**); Rosu, L (Rosu, Lucian); Pandelescu, C (Pandelescu, Cristian), Experimental research regarding decreasing of fabrication costs of metallurgical coke by using non-coking coals and recycling of small coal, University Politehnica of Bucharest scientific bulletin series B-chemistry and materials science, Volume: 83 Issue: 1 Pages: 209-218, Published: 2021, **WOS:000627764100019**
9. Pandelescu, C (Pandelescu, Cristian; Constantin, N (Constantin, Nicolae); Gheorghe, D (Gheorghe, Dan); **Plopeanu, EF (Plopeanu, Elisa-Florina),** Experimental research on the metallic material defects appeared at the operation of pumping aggregates**,** University Politehnica of Bucharest scientific bulletin series B-chemistry and materials science, Volume: 82 Issue: 4 Pages: 295-306,Published: 2020, **WOS:000610101300025**
10. Moldovan, Horatiu; **Plopeanu, Elisa;** Dan, Gheorghe; et al., Contributions on biodegradability of mg-ca alloys for orthopedic implants, University Politehnica of Bucharest scientific bulletin series B -chemistry and materials science , Volume: 80 Issue: 4 Pages: 229-246 Published: 2018, **WOS:000454986600019**

Lucrări prezentate la Conferințe Internaționale, indexatate ISI, în domeniul tezei:

1. E M Vlad, V E Caloian, C Pandelescu, **E F Plopeanu**, V Oancea, V Rucai, N Constantin and M Hritac, Experimental research on the effect of additives on the sintering process of alumina-based refractory materials, Conferinta Internationala, International Conference on Applied Sciences – ICAS 2020, May 22, 2020, Hunedoara, Romania, indexata ISI, http://icas.science/forms/Program_ICAS2020.pdf

2. V E Caloian, E M Vlad, C Pandelescu, **E F Plopeanu**, V Oancea, V Rucai, N Constantin and M Hritac, Experimental research with the help of thermal - derivatographic analysis on coal powder that can be blowed in the blast furnace, Conferinta Internationala, International Conference on Applied Sciences – ICAS 2020, May 22, 2020, Hunedoara, Romania, Indexată ISI, http://icas.science/forms/Program_ICAS2020.pdf

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

[1] ***Ordinul 462/1993***- Pentru aprobarea condițiilor tehnice privind protecția atmosferei și norme metodologice privind determinarea emisiilor de poluanți atmosferici;

[2] ***Ordinul 592/2002***-Aprobarea normativului privind stabilirea valorilor limită , a valorilor de prag și a criteriilor și metodelor de evaluare a dioxidului de sulf, dioxidului de azot și oxizilor de azot, pulberilor în suspensie, plumbului, benzenului, monoxidului de carbon si ozonului in aerul înconjurător;

[3] ***Ordonanța de Urgență a Guvernului nr.78/2000*** privind regimul deșeurilor, aprobată și modificată prin legea 426/2001;

[4] ***STAS 12574/1992***- Privind condițiile de calitate a aerului din zonele protejate;
STAS 10331/1992- Privind principii și reguli generale de supraveghere a calității aerului;

[5] ***STAS 10009/88***- Privind limitele admisibile ale nivelului de zgomot;

[6] ***HG 152/2018***- Privind prevenirea, reducerea și cotrolul integrat al poluării;

[7] ***Ordinul 462/1993***- Pentru aprobarea condițiilor tehnice privind protecția atmosferei și norme metodologice privind determinarea emisiilor de poluanți atmosferici;

[8] ***STAS 12574/1992***- Privind condițiile de calitate a aerului din zonele protejate;

[9] ***STAS 10331/1992***- Privind principii și reguli generale de supraveghere a calității aerului;

[10] ***Hepuţ T., Socalici A., Ardelean E., Ardelean M., Constantin N., Buzduga R.,*** 2011, "Valorificarea deşeurilor feroase mărunte şi pulverulente". Editura Politehnica Timişoara, pp.7-327.

[11] ***NTPA 001-2002***- Privind limitele de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale si orășenești la evacuarea în receptor natural;

[12] ***NTPA 002-2002***- Privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare;

[13] ***Ordonanţă de urgenţă nr.152 din 10 noiembrie 2005***- Privind prevenirea şi controlul integrat al poluării;

[14] ***STAS 12.574/1992***- Privind condițiile de calitate a aerului din zonele protejate;

[15] ***STAS 10.331/1992***- Privind principii și reguli generale de supraveghere a calității aerului;

[16] ***STAS 10.009/88***- Privind limitele admisibile ale nivelului de zgomot;

[17] ***HG 152/2005***- Privind prevenirea, reducerea și cotrolul integrat al poluării;

[18] ***Ordinul 462/1993***- Pentru aprobarea condițiilor tehnice privind protecția atmosferei și norme metodologice privind determinarea emisiilor de poluanți atmosferici;

[19] ***Hepuţ T., Socalici A., Ardelean E., Ardelean M.***, 2009,"Enviroment ecological process in Hunedoara areas through reinsertion in economic circuit of scrap and pulvereous waste". Analele Facultăţii de Inginerie Hunedoara, 3, pp.299-302.

[20] https://www.listafirme.ro/helios-sa-98716/;

[21] http://www.heliossa.ro/index.html;

[22] www.ccppr.ro; www.produserefractare.ro;

[23] ***Elisa–Florina PLOPEANU, Cristian PANDELESCU, Nicolae CONSTANTIN, Elena Madalina VLAD, Radu Vasile BUZDUGA, Dorica MIRON BUZDUGA***: Identification of pollution sources and types of pollutants in an economic agent producing refractory materials, ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering, Tome XVIII [2020] | Fascicule 3 [August], pag 99-106;

[24] ***SOCALICI ANA VIRGINA, ARDELEAN ERIKA, STRUGARIU MARIA LAURA:*** Research on sustainable use of powdery waste, Environmental engineering and management journal , Volume: 15, Issue: 1, Pages: 207-212, Published: JAN 2016;

[25] ***E M Vlad, V E Caloian, C Pandelescu, E F Plopeanu, V Oancea, V Rucai, N Constantin and M Hritac***: Experimental research on the effect of additives on the sintering

process of alumina-based refractory materials, Conferinta Internațională, International Conference on Applied Sciences – ICAS 2020, May 22, 2020, Hunedoara, România;

[26] ***Mihnea Costoiu, Adrian Ioana, Augustin Semenescu, Nicolae Constantin , Bogdan Florea, Valeriu Rucai, Cristian Dobrescu, Massimo Polifroni, Lucian Păunescu***: Environmental performance indicators for decision making and stakeholder interests, Environmental Engineering and Management Journal October 2016, Vol.15, No. 10, 2279-2284, http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/;

[27] ***Radu Vasile BUZDUGA, Nicolae CONSTANTIN , Aurica GOLEANU:*** Research on the synthesis of cordierite in refractory masses, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 78, Iss. 1, 2016 ISSN 1454-2331, pag 229-236;

[28] ***Radu Vasile BUZDUGA, Miron Dorica BUZDUGA, Adriana Mioara COMSA, Aurica GOLEANU***: Methods to assess the impact of pollutants discharged into the atmosphere by manufacturers of refractory materials, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 81, Iss. 4, 2019 ISSN 1454-2331, pag 263-272;

[29] ***Marian Simion Stratescu, Nicolae Panait, Elisa-Florina Plopeanu, Mariana Ciurdaș***: Analysis of the possibilities of transformation a used industrial oil in general use grease; U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82, Iss. 3, 2020 ISSN 1454-2331, pag 261-270;

[30] ***E M Vlad, V E Caloian, C Pandelescu, E F Plopeanu, V Oancea, V Rucai, N Constantin and M Hritac***: Experimental research on the effect of additives on the sintering process of alumina-based refractory materials, Conferinta Internationala, International Conference on Applied Sciences – ICAS 2020, May 22, 2020, Hunedoara, Romania, indexata ISI, http://icas.science/forms/Program_ICAS2020.pdf;

[31] ***D. Gruber, H. Harmuth***: Durability of brick lined steel ladles from a mechanical point of view, Steel Research international 79, 2008, 913–917;

[32] ***A. Khoeini, A. Imam***: Determination of entropy for special classes of temperature-rate and strain-rate dependent inelastic materials, International Journal of Engineering Science, Volume 106, 2016, 220–228;

[33] ***Yu. N. Kochubeev, V.N. Kungurtsev, L.V. Mironova, Yu. V. Neklyudova:*** A Technology for Production of Composite Refractory Materials for the Lining of Steel Ladles, Refractories and Industrial Ceramics, 2005, Volume 46, Issue 2, 81–84;

[34] ***A. N. Pyrikov, S. K.Vil'danov, A. V. Likhodievskii***: Certain aspects in the use of refractory materials and their waste products in industry, Refractories and Industrial Ceramics, 2010, Volume 51, Issue 2, 126–128;

[35] ***Comşa A, Buzduga M, Constantin N, Goleanu A, Buzduga R***: Monolithic refractory for metallurgy,METALURGIA INTERNATIONAL, Special issue nr.3 /2008 71-72, ISSN 1582 – 2214;

[36] ***Buzduga M., Comşa A., Buzduga R***.: Research in order to obtain special fire brik products, METALURGIA INTERNATIONAL, Special issue nr.3/2011 11-22, ISSN 1582 – 2214;

[37] ***Buzduga M, Buzduga R., Comsa A***.: Thermally insulating powder, comprises calcine diatomite, silica, alumina, iron oxide, and calcium carbonate, Patent Number(s): RO125090-A2, 2011;

[38] ***Buzduga M. , Buzduga R.***: Chemical binder, Patent Number(s): RO 123297-A2, 2011;

[39] ***Hepuţ T., Socalici A., Ardelean E., Ardelean M., Constantin N., Buzduga M., Buzduga R.***: Tubular briquette produced from pulverous and small ferrous wastes, Patent Number(s): RO 126946-A2, 2011;

[40] ***C. Mititelu, M. Hritac, N. Constantin, E.-F. Plopeanu, A. Ioana, M. Ciurdas, C. Pandelescu***: Analysis of the recycling possibilities of ferrous waste with small granulation in

cupolas furnace, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82, Iss. 3, 2020 ISSN 1454-2331, pag 221-230;

[41] ***Cristian PANDELESCU, Elisa–Florina PLOPEANU, Nicolae CONSTANTIN, Elena Mădălina VLAD***: Remedy by reconditioning the metal parts defects from the component of pumping aggregates; ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering, Tome XVIII [2020] | Fascicule 2 [May], pag 169-175;

[42] ***Cristian PANDELESCU, Elisa-Florina PLOPEANU, Nicolae CONSTANTIN, Elena Mădălina VLAD***: Analysis of the current situation concerning the duration of use and the main defections of the pumping aggregates, ACTA TECHNICA CORVINIENSIS – Bulletin of Engineering [e–ISSN: 2067–3809], TOME XIII [2020] | FASCICULE 2 [April – June], pag 147-152.