



A X-a Conferință Națională multidisciplinară - cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL - fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2010

GUDRONUL ACID – VALORIFICARE SAU ELIMINARE?

Ștefan ZOTA, Alexandrina ZOTA, Ștefan CONSTANTIN

ACID TAR – UTILISATION OR DISPOSAL?

This paper explores some ways for pre-treatment acid tar in the scope its utilisation or disposal. Also, it presents some ways of utilisation. The authors believe that the best utilisation is co-incineration in the cement industry.

Cuvinte cheie: gudron acid, tratare, valorificare, eliminare

1. Generalități

Din punct de vedere al protecției mediului este întotdeauna de preferat ca deșeurilor să li se dea o utilizare și numai în ultimă instanță, atunci când nu se găsește o cale de utilizare, deșeurile să fie eliminate.

Mai întâi, trebuie să clarificăm noțiunile de "valorificare" și "eliminare" a deșeurilor, așa cum sunt reflectate în legislația actuală de mediu. În Legea nr. 426/2001 pentru aprobarea O.U.G. nr. 78/2000 privind deșeurile, în Anexa II B sunt enumerate operațiunile de valorificare a deșeurilor, valorificarea însemnând, în funcție de natura și compoziția deșeurilor, folosirea ca sursă de energie, prelucrarea în vederea refolosirii sau a recuperării unor componenți valoroși etc.

În Anexa II A din aceeași lege sunt enumerate operațiunile de eliminare a deșeurilor, termenul de eliminare însemnând, în cazul gudroanelor acide, depunerea definitivă pe un depozit special construit, după ce gudronul a fost tratat într-un anumit fel spre a-l aduce într-o formă cât mai puțin dăunătoare mediului.

Gudroanele acide reprezintă unul din deșeurile de mare volum, cu impact major asupra mediului, de aceea credem că este important să analizăm ce se poate face cu acest deșeu și să oferim o cale de meditație pentru toți cei interesați de rezolvarea acestei probleme.

Gudroanele acide constituie un deșeu din activitatea uzinelor cocsochimice și din procesele de rafinare a petrolului, cele rezultate din industria petrolieră fiind în cantități mult mai mari. Gudroanele acide s-au depozitat în gropi de mari dimensiuni numite batale sau lagune, constituind surse de poluare pentru aer, sol, subsol și ape subterane.

În cele ce urmează ne vom referi la unele experimentări privind valorificarea gudroanelor acide de natură cocsochimică, dar concluziile rămân valabile și pentru gudroanele acide de la rafinarea petrolului.

2. Caracteristicile gudroanelor acide cocsochimice

Gudroanele acide din activitatea uzinelor cocsochimice provin din două surse principale:

- Gudronul acid de la fabricarea sulfatului de amoniu prin procedeul cu saturator; gudronul acid rezultă din condensarea restului de gudron (ceața de gudron) rămas în gazul de cocs după degudronarea în colectoare și răcitoarele primare. Ceața de gudron condensează în contact cu soluția acidă din saturator, de unde se separă și se transportă la batalul de gudron acid. În contact cu soluția acidă din saturator, gudronul suferă transformări diverse, pe lângă faptul că rămâne cu un anumit conținut de acid sulfuric.

- Gudronul acid provenit de la rectificarea benzenului brut cocsochimic (purificarea chimică a fracțiilor). Această purificare are drept scop eliminarea compușilor nesaturați și a celor cu sulf din benzenul brut. Purificarea se face prin tratarea fracțiilor cu acid sulfuric de concentrație 92-93 % urmată de neutralizare cu soluție alcalină. La tratarea cu acid sulfuric, din compușii nesaturați și cu sulf din benzenul brut se formează produse foarte complexe care se separă sub forma unei mase vâscoase de culoare neagră, numită gudron acid. Acest gudron acid este rezultatul unor reacții diverse cum ar fi de polimerizare și copolimerizare a compușilor nesaturați, reacții de condensare, reacții de sulfonare a unor hidrocarburi etc.

Pe batalul de gudron acid mai ajung și "fusele" separate din amestecul de apă amoniacală și gudron care vine din colectoare în decantorul mecanizat. Ele sunt constituite din hidrocarburi complexe polimerizate, praf de cocs și grafit antrenat din camerele de cocsificare.

De-a lungul timpului, în multe uzine cocsochimice, inclusiv la Hunedoara, au existat multe încercări de a da o utilizare gudronului

acid, dar, din lipsă de interes, aceste încercări nu s-au finalizat prin aplicarea lor, astfel că gudronul acid a ajuns la batal și a devenit o sursă de poluare pentru aer, sol, subsol și ape subterane.

În tabelul 1 sunt prezentate câteva caracteristici tipice pentru gudronul acid provenit din activitatea uzinelor cocschimice [2, 3].

Tabelul 1

Denumire indicator	Proveniență gudron acid	
	sulfat de amoniu	rectificare benzen
Densitate, g/cm ³	1,21 – 1,29	1,10 – 1,15
Conținut de, %		
- apă	1,3 – 13,5	5,0 – 11,0
- cenușă	0,3 – 0,8	0,2 – 0,8
- sulf	5,5 – 10,6	8,0 – 14,0
- acid sulfuric după decantare	3,9	4,9
- substanțe insolubile în benzen	39 - 48	10 - 15
Concentrația de acid sulfuric în soluție, după decantare, %	20 - 40	20 - 35
Temperatura de înmuiere, °C (inel și bilă)	20 - 28	< 20

3. Principalele riscuri pentru mediu și sănătatea populației

Gudronul acid din batal reprezintă, așa cum am arătat mai sus, un amestec de gudron acid de la fabricarea sulfatului de amoniu și gudron acid de la rectificarea benzenului brut, la care se adaugă și "fusele" de la decantorul mecanizat. Gudronului acid din batal este un complex de substanțe cuprinzând componenți ai gudronului, mai mult sau mai puțin modificați sub acțiunea acidului sulfuric, și componenți formați în urma reacțiilor de polimerizare, copolimerizare, sulfonare, adiție etc. a compușilor nesaturați din benzenul brut. În gudronul brut din batal se întâlnesc hidrocarburi benzenice, naftalină, antracen, fenoli, crezoli, tionafte, tiofen, piridine, chinoline, carbazol, acid sulfuric, acizi sulfonici și tiosulfonici, polimeri și 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 acidul sulfuric, dar mai ales din emisiile de la furnale și oțelării, știut fiind că pe batal s-au depus zeci de ani prafurile de la aceste surse de emisie.

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 spală treptat substanțele solubile din gudronul acid, în primul rând acidul sulfuric și acidul sulfonic, metalele grele aflate în combinații solubile, fenolii, crezolii, piridinele care sunt astfel evacuate din batal, batalul constituind, deci, o sursă de poluare pentru sol și ape subterane.

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

Sub influența radiației solare au loc reacții de polimerizare, copolimerizare și de oxidare cu oxigenul din aer, astfel încât gudronul acid depozitat o perioadă îndelungată devine mai vâscos sau chiar solid [4, 5, 7].

Cea mai periculoasă rămâne, după părerea noastră, poluarea apelor subterane care poate să afecteze populația din zonele limitrofe care folosesc apa freatică pentru nevoi igienico-sanitare sau pentru irigații.

4. Experimentări privind utilizarea gudronului acid

La data când s-au făcut experimentările în cadrul Centrului de Cercetare și Proiectare Hunedoara interesa utilizarea gudronului acid în șarja de cocsificare. Încercările au vizat în primul rând neutralizarea acidității și condiționarea gudronului acid pentru a-l face apt de a fi introdus în șarja de cocsificare [1].

Neutralizarea s-a făcut cu: a) apă amoniacală care provine de la captarea amoniacului din gazul de cocs și b) cu praf de var de la fabrica de var-dolomită care este un deșeu.

Neutralizarea cu apă amoniacală s-a făcut într-un vas cu agitator după care s-a lăsat să se sedimenteze. Supernatantul¹ a fost scurs și s-a evacuat la stația de epurare a apelor amoniacale – fenolice a uzinei cocsochimice.

Caracteristicile gudronului acid neutralizat cu apă amoniacală au fost:

pH	7
Densitatea la 20 °C, g/cm ³	1,2

¹ **SUPERMATANT**, -Ă *adj.* (despre plante, organe) care plutește pe suprafața apei. (< engl. *supernatant*).

Conținut de, %	
- apă	5
- sulfat de amoniu	3,2
- fenoli	2,4
Compoziția pe fracții, %	
- distilat până la 170 °C	1,8
- distilat până la 270 °C	11,4
- distilat până la 300 °C	21,8

Neutralizarea gudronului acid cu praf de var s-a făcut pe un granulator cu taler și s-a obținut un material granulat foarte comod de dozat în șarja de cocsificare.

Cocsificările experimentale (la cutie) au arătat o influență favorabilă a gudronului acid neutralizat asupra calității cocsului, un procent de gudron acid neutralizat în șarjă putând înlocui 2-3 procente de cărbuni cu bune calități de aglutinare-cocsificare.

Alte încercări de condiționare și utilizare a gudronului acid efectuate de alți autori sunt prezentate în cele ce urmează.

În lucrarea [3], a fost cercetată influența gudronului acid petrolier ca adaos în cuptorul de clincherizare la fabricarea cimentului portland după ce a fost neutralizat cu praf de var.

În tabelul 2 este prezentată influența adaosului de gudron acid neutralizat asupra calității cimentului obținut.

Tabelul 2

Indicatori	Conținutul de gudron neutralizat, %			
	0	5	7,5	10
Timpul de priză, minute				
- început	1-2	36	45	120
- sfârșit	5-6	65	180	180
Rezistența la comprimare, MPa				
- după 1 zi	0,5	2,5	3,9	3,2
- după 3 zile	11,6	12,5	14,5	19,1
- după 7 zile	18,3	18,5	19,0	22,0

De remarcat că în afară de posibilitatea reglării timpului de priză a cimentului prin utilizarea gudronului acid neutralizat, se reduce consumul de combustibil la fabricarea cimentului, gudronul acid neutralizat având o putere calorică în jur de 3500 – 5500 kcal/kg, în funcție de tratamentul preliminar la care a fost supus.

În fine, posibilitățile de condiționare și valorificare a gudroanelor acide de natură cocsochimică sau de natură petrolieră sunt multiple. Vom menționa numai posibilitatea folosirii lor în mixturile asfaltice la

construcția de drumuri, la fabricarea smoalei cu temperatură înaltă de înmuiere [3, 4, 6].

5. Condiționarea gudronului acid în vederea eliminării

Eliminarea gudronului acid prin depunerea definitivă pe un depozit conform este posibilă numai după ce se aduce într-o formă în care să fie blocată posibilitatea de răspândire în mediul înconjurător a componentilor periculoși.

În lucrarea [8] este prezentată tehnologia de tratare preliminară a gudronului acid în vederea eliminării lui prin depunere pe un depozit de deșeuri periculoase.

Această tehnologie de tratare este cunoscută ca tehnologia de solidificare/stabilizare cu ciment și este considerată de US-EPA o tehnologie bine pusă la punct și corespunzătoare pentru tratarea deșeurilor radioactive și a deșeurilor periculoase.

Tratamentul de solidificare/stabilizare aplicat gudronului acid are următoarele efecte:

- legarea chimică a componentilor dizolvați;
- încapsularea particulelor de substanțe contaminante într-un înveliș impermeabil;
- fixarea chimică a componentilor periculoși prin reducerea solubilității lor;
- reducerea toxicității substanțelor contaminante.

Tehnologia prezentată în lucrarea [8] constă în următoarele:

a) amestecarea gudronului acid cu var hidratat praf în proporție de 10 % pentru aducerea pH-lui la valori alcaline (pH = 9-10) și trecerea metalelor grele în combinații insolubile;

b) solidificarea și stabilizarea gudronului acid prin amestecare cu lianți hidraulici (ciment) în proporție de 10 % prin care se produce încapsularea contaminanților într-o masă solidă și blocarea posibilității de răspândire a lor în mediul înconjurător.

În tabelul 3 (Caracteristici gudron acid tratat) și tabelul 4 (Rezultat test levigabilitate² la raportul L/S = 10 l/kg) sunt prezentate rezultatele tratamentului de solidificare/stabilizare a gudronului acid cosochimic provenit de la uzina cosochimică Hunedoara.

² **LEVIGABIL**, -Ă *adj.* (Despre materiale pulverulente) Care poate fi antrenat sub formă de suspensie într-un lichid prin levigare. [*< leviga + -bil*]. **LEVIGARE (tehn.)** Antrenare, sub formă de suspensie într-un lichid, a unei substanțe care se găsește în stare de pulbere într-un amestec de mai multe substanțe, folosită la separarea materialelor amestecate.

Tabel 3

Indicatori determinați	Rezultate determinării	
	Lot A	Lot B
Aspect	solid sub formă de bulgări	
pH	10,5	10,3
Punct inflamabilitate, °C	63	60
Putere calorifică, kcal/kg	2820,3	2710,3
Arsen (As), mg/kg _{su}	383,17	410,2
Cadmium (Cd), mg/kg _{su}	< 0,02	< 0,0018
Crom total (Crt), mg/kg _{su}	50,8	55,7
Cupru (Cu), mg/kg _{su}	580,22	620,34
Nichel (Ni), mg/kg _{su}	45,6	48,7
Plumb (Pb), mg/kg _{su}	325,7	382,27
Zinc (Zn), mg/kg _{su}	710,12	831,38

Tabel 4

Indicatori determinați	Rezultate test levigabilitate raport		Limite maxime cf. OM nr 95/2005	
	Lot A	Lot B	pe depozite de deșeuri nepericuloase	pe depozite de deșeuri periculoase
pH	10,85	10,7	min 6	-
Conductivitate, mS/cm	3,49	2,46	-	-
Cloruri, mg/kg _{su}	630	532	15000	25000
Sulfati, mg/kg _{su}	6353,5	4672,3	20000	50000
TDS (total solide dizolvate), mg/kg _{su}	25787,5	22467,2	60000	10000
DOC (carbon organic dizolvat), mg/kg _{su}	920,8	945,5	800	1000
Cadmium (Cd), mg/kg _{su}	< 0,02	< 0,02	1	5
Crom total (Crt), mg/kg _{su}	< 0,90	< 0,82	10	70
Cupru (Cu), mg/kg _{su}	< 0,035	< 0,030	50	100
Nichel (Ni), mg/kg _{su}	< 0,050	< 0,051	10	40
Plumb (Pb), mg/kg _{su}	< 0,012	< 0,020	10	50
Zinc (Zn), mg/kg _{su}	< 0,01	< 0,015	50	200

Gudronul acid netratat are o putere calorifică de 5265 kcal/kg, după tratare, puterea calorifică scade la aproximativ 2800 kcal/kg, din cauza adăugării de var și ciment.

Rezultatele testelor de levigabilitate pentru deșeurile de gudron acid tratat arată că acestea se încadrează în limitele maxime stabilite

pentru depozitare pe depozite de deșeuri periculoase, toți indicatorii fiind sub limitele maxime stabilite de OM nr. 95/2005i.

6. Concluzii

■ Există multe lucrări referitoare la tratarea gudroanelor acide în vederea valorificării sau eliminării lor, după cum există mari cantități de gudroane acide depozitate în bătăle, în special din industria petrolieră.

■ Credem că valorificarea este preferabilă eliminării, utilizarea lor la fabricarea cimentului este una din cele mai bune căi, mai ales că există cadrul legislativ prin care se permite coincinerarea deșeurilor periculoase la fabricarea cimentului.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Zota, Șt., Stezar, V., *Cercetări privind posibilitățile de utilizare gudronului acid*, CCP Hunedoara, 1989.
- [2] Lazorin, S.N., ș.a., *Obezvrevjvanie othodov cocsohimiceschih zavodov*, Editura Metalurghia, Moscova, 1977.
- [3] Ruscev, D.D., Mihalev K.M., *Novâie napravlenia ispolizovania chislîh smoloc*. În: Cocs i Himia, nr. 10, 1990, pag. 33-35.
- [4] Kolmakov, G.A., ș.a., *Environmental Aspect of Storage of Acid Tars and Their Utilization*. În: Commercial Petroleum Products, în Petroleum Chemistry, 2007. No. 47, pag. 379-385.
- [5] * * * *Principal pollutant linkages associated with acid tar lagoons in Restoration of acid tar and acid tar lagoons*, EPRSC, Manchester, U.K.
- [6] Frolov, A.F., ș.a., *Production of Paving Asphalt from Acid Tar*. În: Himia i Tehnologhia Topliv i Masel, nr. 9, 1980, pag 8-9.
- [7] * * * US-EPA - *Solidification-Stabilization an Application to Waste Materials*, 1993.
- [8] Constantin, Șt., ș.a., *Tratarea gudronului acid în vederea eliminării*, Slobozia, 2009.
- [9] Zota, Șt., Zota, Al., *Documentații pentru avize /acorduri/autorizații de mediu și de gospodărire a apelor*.
- [10] Bejan, M., *În lumea unităților de măsură*. Ediția a doua revăzută și adăugită. Editura Academiei Române și Editura AGIR, București, 2005.

Ing. Ștefan ZOTA, pensionar, membru AGIR
Ing. Alexandrina ZOTA, pensionar, membru AGIR
Ing. Ștefan CONSTANTIN