

DEZVOLTAREA UNOR PROCESE DE VALORIFICARE A CENUȘII DE EPURARE

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat inginerie chimică

autor ing. Militaru Bogdan Adrian

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Pode Rodica

luna 11 anul 2020

Cuprinsul rezumatului tezei de doctorat

1. Nămolul provenit de la stațiile de epurare orășenești	3
2. Struvitul	4
3. Fertilizatori vitroși.....	5
4. Adsorbția	6
5. Rezultate experimentale	7
6. Bibliografie.....	10

1. Nămolul provenit de la stațiile de epurare orășenești

Nămolul provenit de la stațiile de epurare municipale poate fi considerat o resursă importantă în contextul creșterii cererii globale de energii regenerabile și alternative [1]. Interesul la nivel mondial pe probleme de mediu a crescut constant, astfel că s-au adoptat diverse concepte, substituie conceptului de dezvoltare durabilă, care implică atât latura ecologică, cât și latura economică și socială. Gestionarea corectă și fezabilă a nămolului provenit de la stațiile de epurare poate fi considerată una din cele mai mari provocări în managementul apelor uzate [2].

Nămolul poate fi utilizat atât în sectorul energetic (ca și resursă alternativă în producerea convențională de energie electrică și termică), cât și în agricultură (îngrășământ pentru plante) cu condiția obținerii unor produse de calitate corespunzătoare. Astfel că, diversele metode de valorificare a nămolului sunt soluții viabile economic și prietenoase cu mediul în comparație cu alte metode convenționale de gestionare a acestui deșeu, cum ar fi depozitarea nămolului.

Etapile gestionării acestui deșeu necesită un management bine pus la punct, astfel că strategiile de gestionare a nămolului trebuie să se adapteze principalului concept al Comisiei Europene de "reducere, reutilizare și reciclare". Nămolul care rezultă din procesul de epurare al apelor uzate orășenești este un mix biologic activ care conține în principal apă (88-99%), diverse microorganisme (bacterii patogene), substanțe organice și anorganice (metale grele, fosfor). O cantitate relativ mică este recirculată în procesul tehnologic, dar cea mai mare parte este înlăturată din proces [1]. În Europa, cantitatea de nămol uscat rezultat din etapa primară, secundară și terțiară este de 90 g/persoană/zi [2]. Uniunea Europeană a avut ca țintă pentru reducerea cantității de deșuri generate cu 20% până în anul 2010 în comparație cu anul 2000 și respectiv cu 50% până în anul 2050 [11].

În cadrul Uniunii Europene, directivele cu privire la depozitarea nămolului, au fost înlocuite cu directive care promovează metode de stabilizare a nămolului și de reciclare a acestuia [3]. Există numeroase cadre legislative aprobate de Uniunea Europeană privind căile de gestionare a acestui deșeu.

În acest sens, Directiva 86/278/EEC [4] din data de 12 iunie 1986, încurajează folosirea nămolului în agricultură cu condiția ca posibilele efecte nocive asupra solului, plantelor, animalelor și omului să fie prevenite, prin urmare folosirea nămolului netratat este interzisă [2]. Directiva operațională 91/271/EEC [5] adoptată în 21 mai 1991, obligă monitorizarea și raportarea producției de nămol pentru aglomerările urbane. Articolul 14 din această directivă încurajează găsirea de căi pentru reutilizarea nămolului și totodată interzice eliminarea acestuia în mediul acvatic.

Directiva cadru 2008/98/EC [6] din 19 noiembrie 2008 reglementează reciclarea deșeurilor, inclusiv a nămolului. Directiva afirmă că principala prioritate în gestionarea deșeurilor este prevenția producției de deșuri, urmată de tratarea deșeurilor în vederea reutilizării, reciclării sau recuperării acestora și doar în ultimul rând depozitarea lor [1]. Directiva 2010/75/EC [7] din data de 24 noiembrie 2010, actualizează și combină alte directive privind emisiile industriale: Directiva 2008/1/EC [8] privind prevenirea și controlul integrat al poluării, Directiva 2001/80/EC [9] care limitează emisiile unor poluanți în aer și Directiva 2000/76/EC [10] privind incinerarea deșeurilor.

Directivele europene sunt puse în aplicare prin intermediul următoarelor instrumente [2]:

- legislație care cuprinde limitele de emisii pentru diverse industrii;
- implementarea la nivel național a concentrațiilor maxim admise în cazul emisiilor poluante;
- instrumente economice la nivel național (taxe de poluare);

Nămolul reprezintă un deșeu care este generat din cele trei etape ale procesului de epurare a apelor uzate: etapa primară (etapa mecanică), etapa secundară (etapa biologică) și etapa terțiară (etapa de îndepărtare a nutrienților). Nămol poate fi considerat de asemenea un amestec alcătuit

din biomasă generată de procesele de fermentare aerobă și anaerobă a constituenților organici și anorganici (nisip, oxizi metalici) [12]. Calitatea și caracteristicile fizico-chimice ale nămolului depind de calitatea apei uzate, de tipul stației de epurare și de tehnologia folosită pentru epurarea apelor uzate. Totodată, pentru aplicarea unui management corespunzător gestionării nămolului, trebuie cunoscute caracteristicile fizico-chimice ale acestuia [2].

2. Struvitul

Îngrășămintele sunt esențiale pentru furnizarea nutrienților adecvați în vederea creșterii plantelor și în vederea asigurării unor recolte bogate [13]. De asemenea, îngrășămintele joacă un rol important în menținerea fertilității solului, în creșterea randamentului culturilor și în îmbunătățirea calității recoltei. Totuși, o parte importantă din cantitatea de îngrășămintă este pierdută, acest lucru ducând la creșterea costurilor, irosire de energie și la poluarea mediului înconjurător. Toate aceste lucruri sunt privite ca niște provocări pentru menținerea unei sustenabilități a agriculturii moderne [14].

Introducerea în agricultură a unor cantități tot mai mari de îngrășămintă, apă și pesticide, alături de noile tehnologii, au condus la progrese importante în agricultura modernă din ultimul secol [13]. Producția de plante pe unitatea de teren agricol a crescut foarte mult, acest lucru a permis accesul la alimente a unei populații tot mai mari și a promovat dezvoltarea economică [14].

Pe de altă parte, impactul asupra mediului a fost unul considerabil. Aplicarea în mod continuu a îngrășămintelor și a pesticidelor au avut ca rezultat creșterea gradului de eutrofizare și toxicitate a apei de suprafață, poluarea apei subterane, poluarea aerului, degradarea calității solului și chiar schimbări asupra ecosistemelor. Toate aceste efecte negative ridică întrebări cu privire la durabilitatea agriculturii moderne [14].

Dezvoltarea agriculturii, fără a compromite mediul înconjurător, poate fi realizată prin:

- creșterea eficienței utilizării îngrășămintelor și a apei;
- minimizarea cantității de pesticide utilizată;
- folosirea unui management integrat al sistemelor agricole;

Agricultura intensivă este dependentă de folosirea îngrășămintelor chimice. Creșterea producției alimentare nu poate fi realizată fără creșterea cantității de îngrășămintă utilizată. Acest lucru a condus la menținerea productivității agriculturii la nivel global în raport cu creșterea demografică. De asemenea, acest lucru a avut un efect semnificativ asupra dezvoltării economice în mediul rural. Cu toate acestea, gestionarea în mod greșit a îngrășămintelor, aplicarea acestora în exces, duce la o ineficiență care reprezintă o amenințare pentru mediu. Pentru a evita consecințele negative asupra mediului, eficiența îngrășămintelor trebuie crescută [13, 15, 16].

Există numeroase strategii care se folosesc pentru creșterea eficienței îngrășămintelor și a eliminării efectelor negative asupra mediului. Printre acestea se pot enumera: îmbunătățirea metodelor de aplicare a îngrășămintelor pe sol (aplicarea localizată), fertilizarea precisă, fertilizare prin intermediul sistemelor de irigare și folosirea de îngrășămintă prietenoase cu mediul [13, 15, 16].

Îngrășămintele se clasifică în două categorii:

- îngrășămintă chimice anorganice (îngrășămintă pe bază de azot, fosfor, potasiu și îngrășămintă complexe);
- îngrășămintă organice (compost, gunoi de grajd);

S-a raportat faptul că pentru a hrăni aproximativ 6 miliarde de oameni în anul 2000 consumul de azot (N), fosfor (P) și potasiu (K) a fost de 64,9, 25,9 și respectiv 18,2 kg/ha. În anul 2014, când populația a ajuns la peste 7 miliarde de oameni, consumul de azot, fosfor și potasiu a crescut la 85,8, 33,2 și respectiv 20,4 kg/ha [17, 18]. Mai mult decât atât, cantitatea

totală de îngrășământ nutritiv (N + P₂O₅ + K₂O) a fost estimat în anul 2010 la 170,7 milioane de tone, aceasta crescând la 175,7 milioane de tone în anul 2011. Consumul de N, P și K se estimează să crească cu 172%, 175% și respectiv cu 150% față de consumul curent până în 2050.

3. Fertilizatori vitroși

Agricultura este un sector foarte important al economiei care joacă un rol crucial în întreaga lume atât ca și producător de alimente cât și ca și un domeniu în care milioane de oameni își desfășoară activitatea profesională. Începând cu secolul 18, practicarea unei agriculturi intensive a fost posibilă datorită folosirii într-un procent mai mare al terenurilor arabile, irigațiilor, mecanizării agriculturii și de asemenea datorită folosirii îngrășămintelor minerale precum și protejării culturilor prin folosirea pesticidelor [19, 20]. Folosirea substanțelor chimice pentru combaterea dăunătorilor, dar și pentru creșterea productivității, a condus pe de o parte la o eficientizare a sectorului agricol, dar pe de altă parte a condus la poluarea mediului înconjurător.

Îngrășămintele minerale sunt unele din cele mai importante produse pentru industria agricolă. Pe lângă furnizarea de elemente nutritive pentru sol, îngrășămintele minerale au de asemenea rolul în reglarea pH-ului și în creșterea fertilității solului. Odată cu creșterea populației de-a lungul timpului, și deci a necesarului de alimente, a crescut și producția și consumul de îngrășămintele minerale. Evoluția consumului global al îngrășămintelor minerale în perioada 2000 – 2020 este prezentată în tabelul 3.1, constatându-se o creștere sistematică în ultimii ani.

Tabel 3.1. Consumul global al îngrășămintelor minerale [21]

Anii	N (Mt)	P ₂ O ₅ (Mt)	K ₂ O (Mt)	Total (Mt)
2000/2001	80,8	32,4	22,2	135,4
2006/2007	97,4	38,1	26,9	162,4
2007/2008	100,5	38,4	28,9	167,8
2008/2009	97,7	33,7	23,4	154,8
2009/2010	102,2	37,6	23,7	163,5
2010/2011	104,1	40,6	27,5	172,2
2011/2012	107,8	40,6	27,7	176,1
2012/2013	108,1	41,6	29,1	178,8
2013/2014	110,4	40,3	30,2	180,9
2014/2015	111,8	41,3	31,5	184,6
2015/2016	112,9	41,8	31,8	186,5
2019/2020	119,2	45,7	35,3	200,2

Totodată, odată cu creșterea populației și ținând cont de tendința de creștere a acesteia, suprafața de teren arabil/cap de locuitor a scăzut considerabil. De exemplu se estimează că în anul 2025 suprafața de teren arabil/cap de locuitor va fi cu 56% mai mică decât a fost în 1965 [22].

4. Adsorbția

O creștere rapidă a populației umane la nivel global, a dezastrelor naturale și epuizarea resurselor de apă datorită schimbărilor climatice au condus la un deficit de apă potabilă în diverse țări aflate în curs de dezvoltare. În plus, prezența ionilor metalelor grele, cum ar fi: Pb^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , As^{5+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} etc. care sunt poluanți extrem de toxici, impun efecte secundare grave asupra organismelor vii [23]. Metalele grele sunt considerate metalele care au o densitate mai mare de $4 \pm 1 \text{ g/cm}^3$.

Segregarea deșeurilor industriale și menajere neprocesate care conțin contaminanți au un efect negativ asupra ecosistemelor acvatice prin afectarea calității apelor de suprafață și subterane. În plus, aportul excesiv prelungit de ioni de metale grele ar putea deteriora rinichiul, ficatul, creierul și sistemul nervos [24].

Diferite metale grele sunt deversate în ape reziduale prin scurgerile efluenților din diverse industrii precum îngrășăminte, vopsele, fabricarea metalelor, pigmenți, piele, baterii, industria de aliaje, electroplacare, minerit etc. [25, 26]. Totodată, metalele grele pot proveni și din surse naturale precum eroziunea solului, activități vulcanice și dizolvarea rocilor și mineralelor [152].

Datorită stabilității, solubilității ridicate și activității de migrare a metalelor grele în medii apoase acest lucru duce la acumularea de ioni metalici ne-biodegradabili din lanțul trofic la toate nivelurile prin biomagnificare, ceea ce conduce la intoxicații cu metale grele ale organismelor vii [27]. Practic, metalele grele sunt absorbite de plante intrând astfel în corpul animal și uman prin lanțul trofic și afectează negativ sănătatea și activitatea vitală a acestora [28].

Structura electronică a atomilor acestor contaminanți determină reactivitatea lor ridicată, tendința de a forma substanțe complexe și prin urmare o activitate biochimică și fiziologică ridicată, ceea ce duce la un impact ridicat asupra mediului și asupra sănătății. Prin urmare, este necesară tratarea apelor uzate contaminate cu metale grele înainte de descărcarea lor în mediu, pentru a evita consecințele negative, cum ar fi contaminarea apelor potabile [28]. Printre metalele grele prezente în apele reziduale, plumbul și cuprul sunt des întâlnite.

Tabelul 4.1 prezintă date privind sursa de proveniență, efectele nocive și limitele admise în apa potabilă recomandate de Organizația Mondială a Sănătății (OMS) și de Legea apei potabile nr. 458 din 2002 actualizată și totodată limitele admise pentru apele uzate (NTPA 001 și NTPA 002) pentru Pb^{2+} și Cu^{2+} [24].

Plumbul și cuprul pot fi îndepărtate din medii apoase folosind diverse metode convenționale cum ar fi:

- precipitarea chimică [29];
- extracția în solvent [30];
- filtrare prin membrană [31];
- schimb ionic [32];
- îndepărtare electrochimică [33];
- coagulare [34];
- osmoză inversă [35];

Cu toate acestea, aceste tehnici prezintă unele dezavantaje cum ar fi eliminarea incompletă a metalelor, eficiență scăzută, condiții de operare sensibile și costisitoare.

5. Rezultate experimentale

Studiul prezentat în această teză a avut ca scop principal cercetări avansate pe direcția dezvoltării unor studii ce vizează procese de reutilizare și revalorificare a cenușii obținută prin incinerarea nămolului provenit de la stația de epurare din Deta, Timiș, România.

Valorificarea fosforului din cenușa provenită din nămolul de epurare cu obținere de struvit

- Obiectivul principal al acestui capitol a constat în evaluarea eficienței de extracție a fosforului din cenușa obținută prin calcinarea nămolului provenit de la stație de epurare din Deta, folosind ca agenți de extracție doi acizi anorganici și un acid organic.
- Cenușa obținută prin calcinarea nămolului la 850 °C a fost caracterizată din punct de vedere chimic și morfo-structural. Analiza chimică a indicat o concentrație a fosforului de cca. 4,3%, alte elemente prezente în concentrații relativ mari fiind Ca, Fe, Al.
- Spectrul de difracție de raze X a pus în evidență prezența fosforului în cenușa sub formă de PO_4^{3-} legat ca $\text{Ca}_{10.1}\text{Mg}_{0.385}\text{O}_{28}\text{P}_7$. Spectrul FTIR a confirmat prezența fosfatului, prin banda de la 1041 cm^{-1} care a fost atribuită vibrațiilor PO_4^{3-} , PO_3^{3-} . Microscopia electronica de transmisie a pus de asemenea în evidență prezența fosforului, prin tehnica mapping.
- Eficiențele de extracție s-au situat într-un domeniu larg de valori, fiind dependente atât de natura și concentrația acidului de extracție, cât și de raportul lichid:solid. Evaluarea comparativă a eficiențelor de extracție a fosforului cu cei doi acizi anorganici, indică că și la concentrații mici, extracția cu acid sulfuric conduce la randamente de extracție mai bune comparativ cu acidul clorhidric. Eficiențele atinse în cazul acizilor anorganici au fost semnificativ mai mari decât cele atinse utilizând acidul citric ca agent de extracție, pentru aceeași valoare a raportului lichid:solid. Astfel, pentru o valoare a raportului lichid:solid de 100:1, randamentul maxim de extracție atins cu acid sulfuric 0,15 M a fost de 96,3%, în timp ce pentru acidul citric 0,40 M randamentul de extracție a fost de numai 88,6%. În scopul eficientizării procesului de extracție cu acid citric la valori mici ale raportului lichid:solid, s-au folosit sisteme duale (amestecuri de acid citric 0,1 M și acid sulfuric 0,1 M, în rapoarte volumetrice cuprinse între 0,1-0,5, volumul de acid citric reprezentând cel puțin 50% din volumul total al soluțiilor). Astfel, extracția efectuată cu amestec de acid sulfuric:acid citric în raport volumetric de 0,5 și la un raport lichid:solid de 40:1 a condus la o eficiență de 89,1%, foarte apropiată de valoarea obținută la extracția cu acid sulfuric 0,10 M, de 92,6%.
- Pentru verificarea preciziei și exactității rezultatelor obținute, s-au folosit trei metode statistice: construirea de diagrame Shewhart, folosirea de probe duble pe eșantioane diferite și controlul curbei de calibrare prin probe de control de concentrații diferite. Prelucrarea și interpretarea statistică a tuturor metodelor de control al calității, a dovedit că rezultatele determinate experimental sunt precise și de încredere.
- Cercetările ce fac obiectul acestui capitol au vizat posibilitatea valorificării fosforului din soluțiile de extracție din cenușa din nămolul de epurare sub forma unui îngrășământ mineral – struvitul, printr-un proces de precipitare chimică.
- Extracția fosforului din cenușa din nămolul de epurare s-a realizat cu soluții de acid sulfuric de diferite concentrații și la diferite valori ale raportului L:S,

urmărindu-se condițiile care permit obținerea unei soluții cu concentrație cât mai mare a fosforului, aspect important pentru procesul de precipitare chimică.

- Din analiza rezultatelor obținute, s-a optat ca soluția de extracție să se obțină în condițiile folosirii unei soluții de acid sulfuric 5%, la un raport L:S de 5:1, condiții favorabile de altfel și unui proces la scară industrială. În aceste condiții, soluția de extracție cu o concentrație a fosforului de 8,2 g/L, a fost utilizată în vederea valorificării fosforului.
- Deși prezența metalelor grele cu caracter toxic de tipul Pb, Cr, Ni, Cd în soluția de extracție poate ridica probleme legate puritatea și morfologia produșilor rezultați prin precipitare, s-a pus în evidență o concentrație redusă a acestora (<3 ppm), sub limita maxim admisă.
- Întrucât formarea struvitului depinde de pH-ul de precipitare și de raportul molar Mg:N:P, în studiile noastre au fost aleși ca parametri de proces valori ale rapoartelor Mg:P de 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,2 și 1,5. Precipitarea s-a realizat la patru valori ale pH-ului: 8,5, 9, 9,5 și 10.
- Toți compușii obținuți prin precipitare în condițiile mai sus menționate au fost caracterizați prin analiza chimică și morfo-structurală. Această caracterizare a avut ca scop identificarea setului de condiții în care prin precipitare rezultă compusul a cărui unica fază cristalină este struvitul.
- Rezultatele analizei chimice au permis calcularea raportului molar P:Mg:N real care a fost comparat cu raportul molar teoretic P:Mg:N=1:1:1.
- Astfel, pentru setul de compuși obținuți în condițiile unor valori ale rapoartelor Mg:P 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,2 la cele patru valori ale pH-ului, s-a concluzionat că pH-ul optim de precipitare care determină obținerea unui compus al cărui raport molar P:Mg:N de 1:0,97:0,83 a fost cel mai apropiat de raportul teoretic a corespuns pH-ului 9, respectiv raportului molar Mg:P=1,5 și N:P=1,2.
- Analiza prin difracție de raze X a confirmat rezultatele analizei chimice, difractograma precipitatului obținut la pH=9 pentru valori ale rapoartelor molare Mg:P=1,5 și N:P=1,2 punând în evidență struvitul ca unica fază cristalină.
- În mod similar, pentru setul de compuși obținuți în condițiile unor valori ale rapoartelor Mg:P 1,2, 1,5, 1,8 și N:P=1,5 la cele patru valori ale pH-ului, s-a concluzionat că pH-ul optim de precipitare care determină obținerea unui compus al cărui raport molar P:Mg:N de 1:1,08:0,92 a fost cel mai apropiat de raportul teoretic a corespuns pH-ului 10, respectiv raportului molar Mg:P=1,2 și N:P=1,5.
- Imaginile SEM au pus în evidență prezența particulelor cristaline rectangulare specifice struvitului.

Valorificarea cenușii în sinteza fertilizatorilor vitroși

- Cinci compoziții care conțin cantități diferite de cenușă înglobate în matricea sticloasă au fost sintetizate.
- Activitatea chimică și eficiența îngrășămintelor asupra culturii de orz au fost studiate pentru compozițiile sticlelor considerate.
- Studiile cinetice ce vizează solubilizarea ionilor de potasiu, fosfor și fier au indicat un efect favorabil al granulației fine asupra eliberării ionilor din matricea vitroasă.
- Pentru interpretarea datelor cinetice, modelul de difuzie intraparticulă a fost folosit. Au fost evidențiate două etape distincte a procesului de solubilizare al ionilor: prima etapă constă în difuzia prin matricea de sticlă, iar a doua constă în

difuzia la nivelul granițelor particulelor. Modelul de difuzie intraparticulă pentru solubilizarea ionilor de potasiu, fosfor și fier a fost calculat.

- Efectul îngrășămintelor vitroase sintetizate asupra culturii de orz a fost evaluat folosind următorii parametri specifici: procentul de germinare, lungimea totală medie a plantelor și biomasa. Rezultatele au arătat un efect favorabil pentru dezvoltarea plantelor comparativ cu proba de control. Pe baza datelor experimentale obținute, proba C4 și cu doza de 0,08 g/cm² a fost identificată ca și probă optimă.

Valorificarea cenușii ca material adsorbant în tratarea avansată efluenților reziduali cu conținut de metale grele (Pb²⁺, Cu²⁺)

- În acest capitol a fost investigată capacitatea cenușii de eurare de a funcționa ca material adsorbant în procesul de reținere a cationilor metalelor grele din efluenții reziduali. Metalele grele alese ca poluanți au fost Pb²⁺ și Cu²⁺, procesul de adsorbție fiind investigat pentru fiecare metal în parte (sistem singular) dar și pentru ambii cationi prezenți în soluție (sistem binar).
- Eficiența procesului de adsorbție a fost studiată luând în considerare influența următorilor factori: pH-ul, doza de cenușă, durata procesului și concentrația inițială a soluțiilor cu conținut de Pb²⁺ și Cu²⁺.
- Deși capacitatea de adsorbție dezvoltată de cenușă în raport cu Pb²⁺ a fost maximă la pH=3, a fost ales pH-ul 6 ca pH optim pentru studiile de adsorbție ulterioare. Această alegere s-a bazat pe faptul că se are în vedere reținerea simultană a celor doi cationi pe de o parte, și pe de altă parte faptul că în raport cu Cu²⁺ cenușa prezintă o valoare maximă a capacității de adsorbție la pH=6, pH la care capacitatea de adsorbție a Pb²⁺ este cu puțin mai mică decât la pH=3.
- Studiul privind influența dozei de adsorbant asupra eficienței procesului de adsorbție a identificat ca optimă doza de 1 g/L.
- Studiile cinetice realizate atât în sistem singular cât și binar au indicat că timpul necesar atingerii echilibrului de adsorbție a fost de 210 min. Modelarea datelor cinetice a pus în evidență faptul că procesul de adsorbție urmează modelul cinetic de pseudo-ordin-doi, pentru care s-au obținut cele mai mari valori ale coeficienților de corelare.
- Rezultatele obținute în modelarea rezultatelor experimentale au indicat că adsorbția Pb²⁺, respectiv a Cu²⁺ din soluție urmează fidel izoterma Langmuir, și deci are loc în sistem monostrat, pe suprafața cenușii uniformă din punct de vedere energetic. Această concluzie a fost susținută și de valorile foarte bune ale coeficienților de corelare (0,999 pentru Pb²⁺ și respectiv 0,998 pentru Cu²⁺). Mai mult, nu s-au constatat diferențe semnificative între capacitatea de adsorbție obținută pe cale experimentală și cea rezultată din modelare.
- În vederea identificării mecanismului procesului de adsorbție au fost realizate investigații cu privire la: analiza comparativă a difractogramelor cenușii înainte și după adsorbție; modificările apărute în imaginile SEM ale cenușii după adsorbție; analiza afinității cenușii în raport cu Pb²⁺ și Cu²⁺ din perspectivă electronegativității celor doi cationi și a mărimii razelor ionice hidratate; concentrația cationilor Ca, Mg, K prezenți în soluție după adsorbție funcție de concentrația inițială a acesteia; variația pH-ului.
- Din corelarea tuturor aspectelor analizate, s-a concluzionat că procesul de adsorbție a ionilor de Pb²⁺ și Cu²⁺ este controlat de chemosorbție, și implică un proces de schimb cationic. În plus, au fost puse în evidență proprietățile alcaline ale cenușii și efectul de neutralizare asupra soluțiilor apoase.

Principalele *contribuții originale* care au rezultat din cercetările experimentale sunt:

- Caracterizarea morfologică și structurală a cenușii provenită prin incinerarea nămolului de la stația de epurare din Deta.
- Evaluarea eficienței de extracție a fosforului folosind atât extracții simple, cât și extracții complexe prin combinații de acizi.
- Evaluarea calității rezultatelor folosind instrumente statistice de control.
- Sinteza struvitului și caracterizarea morfologică și structurală a compușilor obținuți.
- Obținerea fertilizatorilor vitroși folosind cenușa și totodată aplicarea acestora pe culturi de orz.
- Evaluarea activității chimice a sticlelor obținute și a eficienței acestora ca și îngrășăminte.
- Utilizarea cenușii ca și adsorbant în vederea epurării apelor cu conținut de Pb^{2+} și Cu^{2+} .
- Evaluarea performanțelor procesului de adsorbție atât în sistem singular cât și în sistem binar.
- Evaluarea mecanismului de adsorbție și performanței procesului de adsorbție.

6. Bibliografie

- [1] M. Kacprzaka, E. Neczaja, K. Fijałkowskia, A. Grobelaka, A. Grossera, M. Worwaga, A. Rorata, H. Brattebob, Å. Almåsc, B. R. Singhc, Sewage sludge disposal strategies for sustainable development, *Environmental Research*, 156, 39–46, 2017.
- [2] D. Fytili, A. Zabaniotou, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 116–140, 2008.
- [3] B.M. Cieslik, J. Namiesnik, P. Konieczka, Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods, *Journal of Cleaner Production*, 90, 1-15, 2015.
- [4] Commission of European Communities. Council Directive 86/278/EEC of 4 July 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture.
- [5] Directive, U.W.W.T., 1991. Council Directive 91/271/EEC concerning urban wastewater treatment. OJ L., 135.
- [6] DIRECTIVE 2008/98/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives
- [7] Comission, E., 2010. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution, revention and control)
- [8] Directive, I., 2008. Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control. Off. J. Eur. Union, L., 24.
- [9] Directive, E., 2001. Directive 2001/77/EC of the European Parliament and of the Council of 27 September 2001 on the promotion of electricity produced from renewable
- [10] DIRECTIVA 2000/76/CE A PARLAMENTULUI EUROPEAN Ș I A CONSILIULUI din 4 decembrie 2000 privind incinerarea deșeurilor.
- [11] M. Lundin, M. Olofsson, G. Pettersson, H. Zetterlund, Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options, *Resource Conservation and Recycling*, 41, 255–78, 2004.
- [12] G. Xu, X. Yang a, L. Spinosa, Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment, *Journal of Environmental Management*, 151, 221-232, 2015.

- [13] W. Jiao, W. Chen, A. C. Chang, L. A. Page, Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review, *Environmental Pollution*, 168, 44-53, 2012.
- [14] J. Chen, S. Lü, Z. Zhang, X. Zhao, X. Li, P. Ning, M. Liu, Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment, *Science of the Total Environment*, 613–614, 829–839, 2018.
- [15] X. Zhang, E. A. Davidson, D. L. Mauzerall, T. D. Searchinger, P. Dumas, Y. Shen, Managing nitrogen for sustainable development, *Nature*, 528, 51–59, 2015.
- [16] A. Shaviv, R. Mikkelsen, Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation-a review, *Fertilizer Research*, 35, 1–12, 1993.
- [17] M. E. Trenkel, Slow- and Controlled-release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture, *International Fertilizer Industry Association (IFA)*, 2010.
- [18] A. Shaviv, Environmental friendly nitrogen fertilization, *Science in China Series C*, 48, 937–947, 2015.
- [19] K. Lubkowski, Environmental impact of fertilizer use and slow release of mineral nutrients as a response to this challenge, *Polish Journal of Chemical Technology*, 18, 1, 72-79, 2016.
- [20] F. Zapata, Introduction to nitrogen management in agricultural systems. In: *Guidelines on Nitrogen Management in Agricultural Systems*, Vienna: IAEA, 2008.
- [21] International Fertilizer Industry Association, Statistics, Market Outlooks; <http://www.fertilizer.org/MarketOutlooks.html>
- [22] G. Hazra, T. Das, A Review on Controlled Release Advanced Glassy Fertilizer, *Global Journal of Science Frontier Research: B, Chemistry*, 14, Issue 4 Version 1.0, 2014.
- [23] S. Wadhawana, A. Jaina, J. Nayyara, S. K. Mehta, Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from wastewater: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 33, 2020.
- [24] A.T. Le, S.Y. Pung, S. Sreekantan, A. Matsuda, D.P. Huynh, Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles, *Heliyon*, 5, 2019.
- [25] S. Yari, S. Abbasizadeh, S.E. Mousavi, M.S. Moghaddam, A.Z. Moghaddam, Adsorption of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by an electrospun CeO₂ nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups, *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 159–171, 2015.
- [26] D. Vu, Z. Li, H. Zhang, W. Wang, Z. Wang, X. Xu, B. Dong, C. Wang, Adsorption of Cu (II) from aqueous solution by anatase mesoporous TiO₂nanofibers prepared via electrospinning, *Journal of Colloid and Interface Science*, 367, 429–435, 2012.
- [27] E. A. Burakov, E. V. Galunin, I. V. Burakova, A. E. Kucherova, S. Agarwal, A. G. Tkachev, V. K. Gupta, Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materialsfor wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702–712, 2018.
- [28] P. J. Harvey, H. K. Handley, M. P. Taylor, Identification of the sources of metal (lead) contamination in drinking waters in north-eastern Tasmania using lead isotopic compositions, *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 12276–12288, 2015.
- [29] Legea nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile completată cu Ordonanța nr. 22/2017 pentru modificarea și completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile
- [30] Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale și orășenești la evacuarea în receptorii naturali, NTPA-001/2002, din 28.02.2002
- [31] Normativul privind condițiile de evacuare a apelor uzate în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare, NTPA-002/2002 din 28.02.2002
- [32] P. Zhang, S. Ouyang, P. Li, Z. Sun, N. Ding, Y. Huang, Ultrahigh removal performance of lead from wastewater by tricalcium aluminate via precipitation combining flocculation with amorphous aluminum, *Journal of Cleaner Production*, 246, 2020.

- [33] M.C. Ruiz, J. Risso, J. Seguel, R. Padilla, Solvent extraction of copper from sulfate-chloride solutions using mixed and modified hydroxyoxime extractants, *Minerals Engineering*, 146, 106-109, 2020.
- [34] S. Hube, M. Eskafi, K. F. Hrafnkelsdóttir, B. Bjarnadóttir, M. Á. Bjarnadóttir, S. Axelsdóttir, B. Wu, Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review, *Science of The Total Environment*, 710, 2020.
- [35] K. V. Nimisha, A. Mohan, C. Janardanan, Pectin–Tin(IV) molybdsilicate: An ecofriendly cationic exchanger and its potential for sorption of heavy metals from aqueous solutions, *Resource-Efficient Technologies*, 2, 153-164, 2016.