



ULBS

Universitatea "Lucian Blaga" din Sibiu



Școala doctorală interdisciplinară

Domeniul de doctorat: Inginerie Industrială

TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETĂRI PRIVIND VALORIFICAREA ENERGETICĂ A UNOR
DEȘEURI SOLIDE ȘI DIN MATERIAL PLASTIC PRIN DEZVOLTAREA
UNOR COMBUSTIBILI ALTERNATIVI

- REZUMAT -

doctorand:

Chimist Marius Constantinescu

conducător științific:

Prof. univ. dr. Simona Oancea

SIBIU 2020

CUPRINS

| | Pg. Teză | Pg. Rezumat |
|--|-------------|----------------|
| SUMAR | 1 | |
| <i>Lista de abrevieri</i> | 7 | 4 |
| <i>Lista de tabele</i> | 10 | |
| <i>Lista de figuri</i> | 13 | |
| 1. Introducere | 16 | 6 |
| 2. Considerații teoretice privind strategiile de valorificare energetică a unor deșeuri speciale | 20 | |
| 2.1 Impactul deșeurilor asupra calității mediului | 20 | |
| 2.2 Clasificarea, caracterizarea și valorificarea energetică a deșeurilor | 21 | |
| 2.2.1 Deșeuri municipale și asimilabile - nămolul de epurare, materiale plastice | 23 | |
| 2.2.1.1 Nămolul de epurare (SS) - aspecte generale, concept, studii recente la nivel național și internațional | 23 | |
| 2.2.1.2 Materiale plastice aspecte generale, concept, studii recente la nivel național și internațional | 32 | |
| 2.2.1.3 Deșeuri industriale - zgura | 34 | |
| 2.2.1.4 Deșeuri agrozootehnice - făina de oase (MBM) | 37 | |
| 2.3 Transformarea deșeurilor prin piroliză | 39 | |
| 2.3.1 Considerații generale privind piroliza | 39 | |
| 2.3.2. Analiza potențialului aplicativ al pirolizei la valorificarea deșeurilor plastice | 46 | |
| 2.4 Bibliografie | 48 | |
| 3. Contribuții originale privind obținerea și valorificarea energetică a unor sorturi solide pe bază de nămol de epurare (SS), făină de oase (MBM), zgură (Z) și biomasă (BW; BS) | 65 | 7 |
| 3.1 Materiale utilizate | 66 | |
| 3.1.1 Nămol de epurare (SS) | 66 | |
| 3.1.2 Făina de oase (MBM) | 66 | |
| 3.1.3 Zgură (Z) | 66 | |
| 3.1.4 Biomasă (BS BW) | 66 | |
| 3.2 Metode | 67 | |
| 3.2.1 Investigații gravimetrice | 67 | |
| 3.2.1.1 Determinarea conținutului de umiditate (W) | 67 | |
| 3.2.1.2 Determinarea conținutului de cenușă (A) | 71 | |
| 3.2.1.3 Determinarea conținutului de materii volatile (V) | 71 | |
| 3.2.2 Analiza elementală | 72 | |
| 3.2.2.1 Metoda de combustie + GC | 72 | |
| 3.2.2.2 Metoda de piroliză + GC | 74 | |
| 3.2.3 Evaluarea potențialului energetic | 76 | |
| 3.2.4 Determinarea conținutului de metale | 77 | |
| 3.2.5 Determinarea conținutului de dioxine, furani și hidrocarburi aromatice policiclice | 77 | |
| 3.2.6 Investigație izotopică ¹⁴ C. Raport izotopic ¹² C / ¹³ C | 78 | |
| 3.2.7 Analiza termogravimetrică (TGA) | 79 | |
| 3.3 Rezultate și discuții | 80 | |
| 3.3.1 Caracterizarea fizico-chimică și energetică a materiilor prime deșeuri (SS; MBM; Z; L; BW; BS) utilizate pentru obținerea de sorturi energetice solide inovative (ESS) | 80 | |
| 3.3.2 Obținerea unor sorturi energetice solide inovative (ESS) | 87 | |
| 3.2.2.1 Sorturi energetice solide inovative (ESS) bicomponente | 88 | 9 |
| 3.2.2.2 Sorturi energetice solide inovative (ESS) tricomponente | 91 | 11 |
| 3.3.3 Analiza termogravimetrică a profilului de combustie al sorturilor energetice solide inovative (ESS) | 95 | |
| 3.3.4 Caracterizarea morfologică a sorturilor energetice solide inovative (ESS) prin analiza de microscopie electronică de baleiaj (SEM) | 101 | |
| 3.4 Studii experimentale privind procesul de uscarea a nămolului de epurare (SS) | 102 | |
| 3.5 Modalitate practică și eficiență de valorificare a sorturilor energetice solide inovative (ESS) prin realizarea de peleți | 105 | 13 |
| 3.6 Validarea potențialului energetic al peletilor ESS | 108 | 14 |
| 3.7 Concluzii parțiale | 113 | |
| 3.8 Bibliografie | 116 | |
| 4. Cercetări experimentale privind transformarea prin piroliză a deșeurilor din materiale plastice | 120 | 16 |
| 4.1 Materiale și metodologia de determinare a compoziției produșilor de piroliză | 124 | |
| 4.1.1 Materiale utilizate | 124 | |
| 4.1.2 Metode de investigații și echipamentele utilizate | 124 | |
| 4.1.3 Instalația experimentală de piroliză | 129 | 16 |

| | | |
|--|-----|----|
| 4.2 Rezultate și discuții | 133 | |
| 4.2.1 Caracterizarea fizico-chimică și analiza termică ale materialelor plastice | 133 | |
| 4.2.2 Caracteristici fizice ale uleiurilor de piroliză din materiale plastice (PPO) dezvoltate | 139 | 17 |
| 4.2.3 Caracterizarea fizico-chimică și energetică a uleiurilor de piroliză (PPO) dezvoltate din materiale plastice | 141 | |
| 4.2.4 Caracterizarea FTIR a uleiurilor pirolitice (PPO) dezvoltate | 146 | |
| 4.2.5 Conținutul de metale grele al uleiurilor de piroliză | 149 | 19 |
| 4.2.6 Caracteristici fizice ale gazului de piroliză din materiale plastice (PPG) dezvoltate | 149 | 19 |
| 4.2.7 Caracteristici fizico-chimice și energetice ale PPG dezvoltate din materiale plastice investigate | 150 | |
| 4.3 Bibliografie | 163 | |
| 5. Concluzii finale, contribuții proprii și direcții viitoare de cercetare | 168 | |
| Concluzii finale | 168 | |
| Contribuții originale | 171 | 23 |
| Recomandări și direcții viitoare de cercetare | 172 | |
| Lista publicațiilor rezultate în urma cercetării doctorale, publicate sau acceptate spre publicare | 173 | 24 |

Lista de abrevieri

A - cenușă
AAS - spectroscopia de absorbție atomică
AR4 - al patrulea raport de evaluare
AW - deșeu animalier (animal waste)
BS - biomasă rumeguș de fag
BW - biomasă deșeu vegetal (sâmburi de caise, resturi de struguri)
C - carbon
-CH₂ - metilen
-CH₃ - metil
C₆H₅-COOH - acid benzoic
CH₄ - metan
CLU - combustibil lichid ușor
CO - monoxid de carbon
CO₂ - dioxid de carbon
CO_x - oxizi de carbon
EA - analiză elementală
ESS - sort energetic solid inovativ
ETBE - eter terț butilic
FE - factor de emisie
FID - detector cu flacără de ionizare
FTIR - spectroscopia cu infraroșu cu transformata Fourier
GC - cromatografie de gaze
GC-FID - cromatografie de gaze cu detector cu flacără de ionizare
GC-MS - cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă
GC-TCD - cromatografie de gaze cu detector de conductivitate termică
GES - gaze cu efect de seră
GPL - gaz petrolier lichefiat
GWP - potențial de încălzire globală
H - hidrogen
H₂ - hidrogen
H₂O - apa
H₂S - hidrogen sulfurat
HAP - hidrocarburi aromatice policiclice
HDPE - polietilena de înaltă densitate
HFO - combustibil greu
HPLC - cromatografie de lichide de înaltă performanță
L - lignit
LDPE - polietilena de joasă densitate
LFO - combustibil ușor
MBM - făină de oase
MCM 41 - silice mezoporoasă
N - azot
NH₃ - amoniac
NO - monoxid de azot
NO₂ - dioxid de azot
NO_x - oxizi de azot
O - oxigen
OMS - Organizația Mondială a Sănătății
OW - deșeuri din măslina (olive waste)
PE - polietilena
PET - polietilena tereftalat
PM_{1,0} - particule în suspensie fracția 1 micron
PM₁₀ - particule în suspensie fracția 10 micrometri
PM_{2,5} - particule în suspensie fracția 2,5 micrometri
PP - polipropilena
PPG - gaz de piroliză (gaz din piroliza materialelor plastice)
PPO - ulei de piroliză (ulei din piroliza materialelor plastice)
PPPW - instalația experimentală de piroliză a probelor din material plastic
PPW - ceară / reziduu de piroliză (ceară din piroliza materialelor plastice)

PS - polistiren
PVC - policlorura de vinil
Q_i - puterea calorică superioară
Q_s - puterea calorică superioară
S - sulf
SBA-15 - silice mezoporoasă
SEM - microscopie electronică de baleiaj
SFBR - reactor cu pat fluidizat unic
SM 5A - sită moleculară
SO₂ - dioxid de sulf
SO_x - oxizi de sulf
SOW - peleți bazați pe nămolul de epurare și deșeurile de măslină
SAW - peleți obținuți din nămolul de canalizare și deșeurile de animale
SS - nămol de epurare
SSMS - blocuri metalice de tip sandwich suport catalizatori
T - temperatură
t - timp
TCD - detector de conductivitate termică
TEC - concentrația totală echivalentă de toxicitate
TEF - factor de echivalență toxică
TGA - analiză gravimetrică termică
TSP - pulberi totale în suspensie
U.E. - Uniunea Europeană
V - materii volatile
V₂O₅ - pentoxid de vanadiu
W - umiditate
WWTP - Stație de Tratare Apă Uzată
Z - zgură
ZSM-5 - zeolit

Rezumat Teza

1. Introducere

În ultimii ani prin creșterea populației, a urbanizării, a industrializării accelerate, a crescut exponențial, în mod normal, și cantitatea de deșeuri. Un element esențial în politica de dezvoltare durabilă în U.E. îl reprezintă explorarea și exploatarea eficientă a resurselor ce pot genera materii prime pentru dezvoltarea de energie regenerabilă, fapt legiferat prin directive specifice.

Sustenabilitatea cercetării din această teză de doctorat se sprijină pe necesitatea creării unor produse - solide, lichide și gazoase - cu potențial energetic ridicat, inovative, relativ ieftine, cu o amprentă scăzută a emisiilor de NO_x, CO₂, SO_x, plecând de la deșeuri. Tehnologiile bazate pe energie regenerabilă oferă oportunități de investiții și reprezintă potențial de forță de muncă, putând reprezenta premisele pentru securitate energetică. În acest moment folosirea deșeurilor în scopuri energetice, reprezintă în Europa și SUA noul „El Dorado”, prin aceasta înțelegându-se potențialul imens din punct de vedere al beneficiilor financiare. Durabilitatea resurselor se bazează pe explorarea unor surse alternative locale existente, exploatabile pentru dezvoltarea de noi combustibili, alternativi celor fosili existenți. Prin soluția adoptată, de utilizare a unor materii prime inedite, respectiv deșeuri solide speciale : (i) nămol de epurare, din stațiile de epurare a apelor reziduale municipale (SS); (ii) biomasă / deșeu (sâmburi, rumeguș, șrot, paie) (BS; BW); (iii) făina de oase / carne dezosată mecanic / deșeuri animaliere (MBM); (iv) zgura - provenită din exploatarea energetică a cărbunelui, respectiv a lignitului (Z); (v) deșeuri din materiale plastice; având o caracteristică obligatorie - trasabilitatea locală, se crează premise de atingere a unor costuri reduse pentru produsele finale.

Obiectivul principal a fost acela de a găsi procese sustenabile și perfect fezabile întoarcerii în economia circulară a deșeurilor sus-menționate ca și materii prime. Schimbul, inițial utopic, respectiv eliminare vs valorificare energetică, a putut fi demonstrat în prezenta teză de doctorat prin procese tehnologice utilizate de câteva decenii, combustia și piroliza, dar aduse într-o formă actualizată și țintită pe amestecurile energetice dezvoltate.

2. Contribuții originale privind obținerea și valorificarea energetică a unor sorturi solide pe bază de nămol de epurare (SS), făină de oase (MBM), zgură (Z) și biomasă (BW; BS)

Studiul de față și-a propus să suprapună și coreleze mai multe teme de actualitate: (i) durabilitatea resurselor, (ii) protecția mediului, (iii) eliminarea prin valorificare - teme complementare, cu scopul declarat de a dezvolta sorturi energetice solide inovative (ESS), asimilate combustibililor alternativi, plecând de la combinarea unor deșeuri precum nămolul de epurare (SS), făina de oase (MBM), zgura (Z) și biomasă (BW).

În Tabelul 1 sunt prezentate rezultatele privind conținutul de umiditate (W), cenușă (A), materii volatile (V) și elementele chimice C, N, H, S/O pentru materiile prime deșeuri (SS; MBM; Z; BW; BS), alese în acest studiu.

Tabel 1. Caracterizarea fizico-chimică și energetică a materiilor prime deșeuri (SS; MBM; Z; BW; BS) comparativ cu lignitul (L)

| Determinări | L | SS | MBM | Z | BW | BS |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| W_t^i (%) | 37,21 ± 4,50 | 77,90 ± 9,42 | 18,52 ± 2,24 | 39,76 ± 4,81 | 1,48 ± 0,18 | 1,48 ± 0,18 |
| A^i (%) | 28,20 ± 0,85 | 44,51 ± 1,34 | 6,49 ± 0,19 | 80,77 ± 2,42 | 13,86 ± 0,56 | 2,13 ± 0,06 |
| V^i (%) | 21,06 ± 0,63 | 51,13 ± 1,02 | 81,43 ± 2,44 | 10,59 ± 0,32 | 82,48 ± 2,24 | 78,79 ± 2,36 |
| C^a (%) | 21,29 ± 0,61 | 26,44 ± 0,76 | 28,95 ± 0,83 | 15,56 ± 0,45 | 0,34 ± 0,01 | 49,68 ± 1,43 |
| N^a (%) | 1,53 ± 0,05 | 4,62 ± 0,15 | 11,09 ± 0,37 | 0,26 ± 0,01 | 5,50 ± 0,58 | 1,42 ± 0,05 |
| H^a (%) | 2,06 ± 0,05 | 4,04 ± 0,10 | 6,34 ± 0,16 | 0,52 ± 0,02 | < 0,005 | 6,42 ± 0,16 |
| S^a (%) | 0,45 ± 0,03 | 0,65 ± 0,04 | 8,88 ± 0,50 | 0,34 ± 0,02 | 36,60 ± 0,78 | < 0,005 |
| O^a (%) | 9,24 ± 0,18 | 19,52 ± 1,79 | 38,25 ± 1,10 | 2,55 ± 0,06 | 3,66 ± 0,06 | 36,60 ± 1,10 |
| FC^a (%) | 50,74 ± 1,52 | 4,36 ± 0,09 | 12,08 ± 0,36 | 8,64 ± 0,26 | 44,00 ± 5,41 | 19,08 ± 0,57 |
| Q_s^a (kcal / kg) | 2086 ± 25 | 2915 ± 35 | 3730 ± 45 | 971 ± 12 | 4044 ± 51 | 4813 ± 58 |
| Q_i^a (kcal / kg) | 1700 ± 20 | 2698 ± 32 | 3400 ± 41 | 800 ± 10 | 3691 ± 55 | 4591 ± 55 |
| FE (kg / GJ t / TJ) | 94,12 | 83,62 | 71,55 | - | 0,00 | 0,00 |

Notă: i - stare inițială; a - stare analiză

Conținutul cel mai ridicat de cenușă (A) din zgură (Z) era previzibil, aceasta fiind un produs rezidual rezultat în urma combustiei lignitului. De asemenea, nivelul ridicat de cenușă (A) îl regăsim și în probele de nămol de epurare (SS). Lignitul, biomasă deșeu (BW) și rumegușul de fag (BS) prezintă nivele de cenușă (A) în limitele comparabile cu cele din literatura de specialitate în cazul unor astfel de matrici.

În cazul conținutului de materii volatile (V), rezultatele au fost unele spectaculoase datorită potențialului dovedit de combustibili alternativi. Probele de nămol de epurare (SS) și făina de oase (MBM) au înregistrat nivele ridicate de materii volatile, comparativ cu cele din cazul lignitului, combustibil fosil folosit cu regularitate în cazanele termocentralelor din Sud-Vestul României. Dacă în cazul rumegușului de fag (BS), cunoscut ca și combustibil

alternativ, cu potențial energetic dovedit ridicat, în cazul biomasei de tip deșeuri, respectiv sămburi de caise (BW), dar și resturi de struguri (BW), rezultatele testelor energetice au generat valori mai mari decât cele raportate în literatura de specialitate.

Prin dezvoltarea unui *uscător solar*, Figura 1, studiul de doctorat a demonstrat posibilitatea valorificării nămolului de epurare (SS) prin combustie sub formă de peleți, pentru o eficiență ridicată a unui material considerat de societatea modernă ca deșeu.

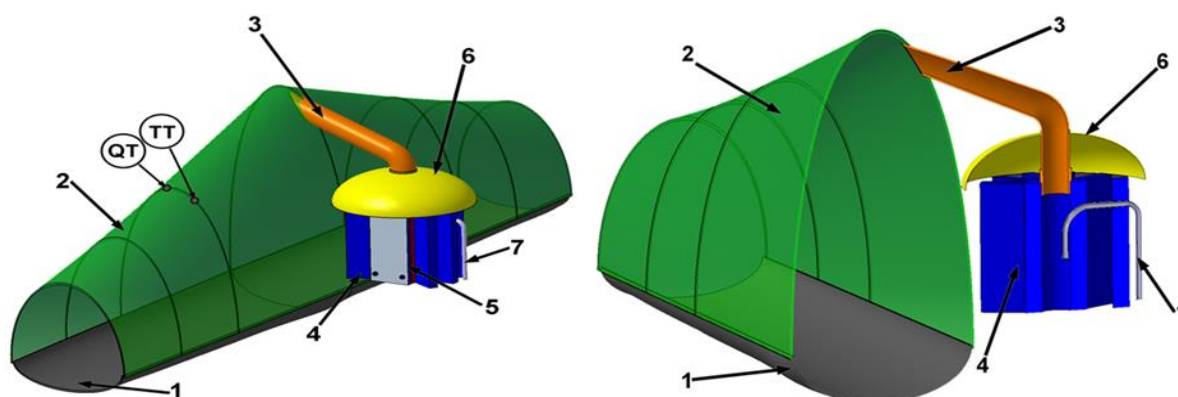


Figura 1. Uscător solar cu extractor de umiditate, conceput și utilizat în testarea experimentală

Uscătorul, conform invenției, este alcătuit dintr-un element (i) interior inferior de susținere a componentelor care urmează a fi uscate, de formă concavă, ce concentrează razele solare, și (ii) un concentrator solar, format dintr-o structură superioară acoperitoare, sub formă de cupolă, transparentă, semicirculară înclinată, având formă paraboloidă cu diferite diametre la capete, prin comparație cu secțiunea de mijloc, împreună cu care formează o cavitate închisă, din care vaporii de apă rezultați sunt extrași prin difuzie statică la partea superioară cu ajutorul unui (iii) tub de legătură, și sunt evacuați prin condensare naturală sau forțată cu ajutorul unui (iv) element cu aripioare metalice, și cu posibilitatea de răcire liberă sau forțată cu un (v) element de tip Peltier, dotat cu o (vi) acoperitoare lucioasă, de forma unei umbrele, condensul fiind evacuat din camera de condensare printr-un (vii) tub ce funcționează pe principiul vaselor comunicante și al presiunii hidrostatice. Elementele QT și TT sunt folosite pentru măsurarea și verificarea cantitativă a umidității, dar și a concentrației gazelor rezultate în timpul operației de uscare sub influența razelor solare, elementele componente ale instalației fiind dispuse într-o anumită succesiune și configurație, formând o incintă închisă și care permit operatorului uman accelerarea extragerii umidității precum și urmărirea parametrilor de funcționare, inclusiv a conținutului și componenței gazelor degajate în timpul

procesului de uscare.

Deasemenea, studiul asupra zgurii (Z) rezultate din combustia lignitului și care în amestecul tricomponent inovativ dezvoltat cu lignitul, Tabel 2, dar și cu un tip special de biomasă, făina de oase (MBM), a contribuit la validarea procesului de eliminare a unor deșeuri cu efecte negative asupra mediului înconjurător, a calității vieții în general, prin procese de combustie, perfect fezabile în cazanele de mare capacitate ale CET-urilor din România, fără riscul dezvoltării unor compuși chimici toxici, precum dioxine și furani, respectiv hidrocarburi aromatice policiclice (HAP).

Tabel 2. Tipurile de sorturi energetice solide inovative (ESS) dezvoltate

| Tip amestec | Compoziție masică (%) | | | | | | | Cod amestec |
|---------------------|-----------------------|----|----|----|-----|----|----|-------------------------------|
| | SS | L | BS | Z | MBM | BW | BS | |
| <i>bicomponent</i> | 30 | 70 | | | | | | ESS _{SS+L} (I) |
| | 50 | 50 | | | | | | ESS _{SS+L} (II) |
| | 70 | 30 | | | | | | ESS _{SS+L} (III) |
| | 30 | | 70 | | | | | ESS _{SS+BS} (I) |
| | 50 | | 50 | | | | | ESS _{SS+BS} (II) |
| | 70 | | 30 | | | | | ESS _{SS+BS} (III) |
| <i>tricomponent</i> | 25 | 50 | | 25 | | | | ESS _{SS+L+Z} (I) |
| | 50 | 25 | | 25 | | | | ESS _{SS+L+Z} (II) |
| | 25 | 25 | | 50 | | | | ESS _{SS+L+Z} (III) |
| | | 50 | | 25 | 25 | | | ESS _{MBM+L+Z} (I) |
| | | 25 | | 25 | 50 | | | ESS _{MBM+L+Z} (II) |
| | | 25 | | 50 | 25 | | | ESS _{MBM+L+Z} (III) |
| | | 25 | | 25 | 50 | 50 | | ESS _{MBM+BW+L} (I) |
| | | 25 | | 25 | 50 | 25 | | ESS _{MBM+BW+L} (II) |
| | | 50 | | 25 | 25 | 25 | | ESS _{MBM+BW+L} (III) |
| | | 50 | | 25 | | | 25 | ESS _{BS+L+Z} (I) |
| | | 25 | | 25 | | | 50 | ESS _{BS+L+Z} (II) |
| | | 25 | | 50 | | | 25 | ESS _{BS+L+Z} (III) |

2.1 Sorturi energetice solide inovative (ESS) bicomponente

Tabelul 3 prezintă valorile medii ale compoziției chimice elementale ale sorturilor energetice solide inovative (ESS) bicomponente dezvoltate.

Tabel 3. Caracteristicile sorturilor energetice solide inovative (ESS) bicomponente

| Parametrii investigați | Tip de sorturi ESS bicomponente | | | | | |
|---|---------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | ESS _{SS+L} (I) | ESS _{SS+L} (II) | ESS _{SS+L} (III) | ESS _{SS+BS} (I) | ESS _{SS+BS} (II) | ESS _{SS+BS} (III) |
| C ^a (%) | 30,11 ± 0,86 | 28,85 ± 0,83 | 27,14 ± 0,78 | 40,12 ± 1,15 | 33,91 ± 0,97 | 30,76 ± 0,88 |
| N ^a (%) | 1,82 ± 0,06 | 2,28 ± 0,08 | 3,07 ± 0,10 | 1,08 ± 0,04 | 2,59 ± 0,09 | 2,97 ± 0,01 |
| H ^a (%) | 3,61 ± 0,09 | 3,72 ± 0,09 | 3,92 ± 0,10 | 5,14 ± 0,13 | 4,67 ± 0,12 | 4,43 ± 0,11 |
| S ^a (%) | 1,09 ± 0,06 | 1,15 ± 0,06 | 1,02 ± 0,06 | 0,26 ± 0,01 | 0,50 ± 0,03 | 0,67 ± 0,04 |
| O ^a (%) | 22,29 ± 0,44 | 23,24 ± 0,46 | 24,78 ± 0,50 | 39,17 ± 0,78 | 37,18 ± 0,74 | 32,34 ± 0,65 |
| FC ^a (%) | 17,47 | 36,99 | 10,99 | 13,73 | 13,51 | 10,29 |
| Q _s ^a (kcal / kg) | 3019 ± 36 | 2916 ± 35 | 2814 ± 0,33 | 3807 ± 46 | 3499 ± 42 | 3200 ± 38 |
| Q _i ^a (kcal / kg) | 2566 ± 31 | 2479 ± 30 | 2392 ± 29 | 3510 ± 42 | 3223 ± 39 | 2982 ± 36 |
| FE (kg / GJ t / TJ) | 91,942 | 91,206 | 88,91 | 97,15 | 89,341 | 88,614 |

În literatura de specialitate există studii privind realizarea unor amestecuri energetice pe bază de nămol de epurare (SS) + cărbuni, nămol de epurare (SS) + biomasă (rumeguș, plante acvatică, ciuperci), în proporții compoziționale de 0 %; 3 %; 5 %; 10 %; 20 %; 30 % pentru SS: cărbune, respectiv 0 %; 25 %; 50 %; 75 %; 100 % pentru SS: biomasă, care sunt diferite comparativ cu cele dezvoltate în acest studiu, **I** - 30 % + 70 %; **II** - 50 % + 50 %; **III** - 70 % + 30 %.

În urma investigațiilor, rezultatele conținutului de sulf au arătat că, atât materiile prime deșeuri (SS; BS) alese spre studiu, cât și sorturile energetice solide inovative (ESS) bicomponente dezvoltate, se încadrează în praguri valorice de ~ 1 %.

În ceea ce privește conținutul de azot (N) trebuie subliniat faptul că nămolul de epurare (SS) a fost folosit în trecut ca și compost și fertilizant, tocmai datorită conținutului ridicat în acest element, pe lângă conținutul ridicat de fosfor (P) și potasiu (K). Conținutul de azot de ~ 4,62 % prezent în nămolul de epurare (SS) și de ~ 1,53 % în lignit a variat în sorturile energetice solide inovative (ESS) bicomponente dezvoltate, după cum urmează: 1,08 % pentru ESS_{SS+BS} (I) și respectiv de 3,07 % pentru ESS_{SS+L} (III), ceea ce reprezintă un progres în reducerea nivelului acestuia, respectiv a oxizilor de azot (NO_x) rezultați prin combustie. În cazurile consemnate de literatura de specialitate în care a fost utilizat un cărbune cu un nivel de azot mai ridicat, N ~ 2 %, acesta s-a reflectat și în concentrația finală din amestecurile energetice dezvoltate.

Conținutul de carbon (C) poate furniza informații importante nu numai despre potențialul energetic al materialelor investigate, ci și despre potențialele emisii de CO₂, GES, responsabile pentru efectul de seră la nivel mondial - încălzirea globală, prin combustia viitoare a amestecurilor de tip sorturi energetice solide inovative (ESS). Potențialul energetic al materiilor prime deșeuri (SS; BS) selectate în acest studiu, poate crește prin sorturile energetice propuse, fără a afecta negativ mediul înconjurător prin nivelul emisiilor dezvoltate în procesele de combustie.

După eliminarea apei din probe prin uscarea în cuptoare speciale urmată de operații de tăiere, măcinare și sitare la o granulație specifică determinată, a fost investigat potențialul lor de combustie prin determinarea puterii calorifice superioare (Q_s) și a puterii calorifice inferioare (Q_i) utilizând metoda calorimetrică. Valorile obținute sunt ridicate în ceea ce privește combustia, în special pentru sorturile ESS_{SS + BS} (I; II; III). Comparativ cu valoarea puterii calorifice superioare a nămolului de epurare (Q_s = 2915 kcal/kg), respectiv a lignitului (Q_s = 2100 kcal/kg), sorturile energetice solide inovative (ESS) au demonstrat valori ale puterii calorifice superioare între 2814 kcal/ kg ESS_{SS+L} (III) și 3807 kcal/ kg ESS_{SS+BS} (I), ceea ce

reprezintă o soluție fezabilă de eliminare a deșeurilor solide cu recuperare de energie.

Literatura de specialitate specifică următoarele valori energetice pentru amestecurile energetice dezvoltate din nămol de epurare (SS) și biomasă, respectiv plante acvatice, (i) SS + zambilă de apă, $Q_s \sim 2521-2785$ kcal/ kg și (ii) SS + rogoz, $Q_s \sim 2774-3362$ kcal/ kg. De asemenea, în cazul amestecurilor energetice pe bază de nămol de epurare (SS) și cărbune, literatura indică valori Q_s , respectiv 1931-3852 kcal/ kg, utilizând un cărbune de tip huiă ($Q_s = 6128$ kcal/ kg). Deși pentru sorturile energetice solide inovative (ESS) pe bază de lignit ESS_{SS+L} (I; II; III) dezvoltate în acest studiu, valorile energetice sunt apropiate de cele din studiul în care s-a folosit un alt tip de cărbune, huiă, diferența constă în raportul dintre componentele de tip deșeu utilizate în amestecurile energetice, în avantajul ESS.

2.2 Sorturi energetice solide inovative (ESS) tricomponente

În literatura de specialitate nu au fost identificate date referitoare la dezvoltarea unor amestecuri energetice cu trei componente materii prime deșeu. În consecință, conceperea și dezvoltarea sorturilor energetice solide inovative (ESS) tricomponente în acest studiu de doctorat reprezintă un element de noutate.

În Tabelele 4-5 se prezintă valorile medii ale compoziției chimice elementale ale sorturilor energetice solide inovative (ESS) tricomponente dezvoltate și testate în prezentul studiu de doctorat.

Tabel 4. Caracteristicile fizico-chimice și energetice ale sorturilor energetice solide inovative ESS tricomponente

| Parametrii investigați | Tip de sorturi ESS tricomponente | | | | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | ESS _{MBM+L+Z} (I) | ESS _{MBM+L+Z} (II) | ESS _{MBM+L+Z} (III) | ESS _{MBM+BW+L} (I) | ESS _{MBM+BW+L} (II) | ESS _{MBM+BW+L} (III) |
| C ^a (%) | 25,32 ± 0,40 | 26,91 ± 0,36 | 22,31 ± 0,34 | 32,66 ± 0,46 | 34,99 ± 0,46 | 34,22 ± 0,51 |
| N ^a (%) | 3,22 ± 0,17 | 5,10 ± 0,55 | 2,94 ± 0,51 | 3,44 ± 0,69 | 6,20 ± 0,94 | 5,51 ± 0,02 |
| H ^a (%) | 3,78 ± 0,42 | 4,40 ± 0,49 | 2,98 ± 0,44 | 4,77 ± 0,86 | 5,59 ± 0,51 | 5,61 ± 0,47 |
| S ^a (%) | 2,20 ± 0,55 | 2,00 ± 0,46 | 2,00 ± 0,30 | 2,16 ± 0,34 | 3,80 ± 0,67 | 4,96 ± 0,76 |
| O ^a (%) | 18,06 ± 0,73 | 14,84 ± 0,77 | 14,84 ± 0,64 | 28,47 ± 0,94 | 32,36 ± 1,00 | 34,05 ± 0,98 |
| FC ^a (%) | 13,42 ± 0,11 | 12,14 ± 0,17 | 11,46 ± 0,19 | 15,28 ± 0,12 | 15,18 ± 0,21 | 17,08 ± 0,18 |
| Q _s ^a (kcal/kg) | 2493 ± 30 | 2791 ± 33 | 2162 ± 26 | 3412 ± 41 | 3759 ± 45 | 3982 ± 48 |
| Q _i ^a (kcal/kg) | 2120 ± 25 | 2433 ± 29 | 1876 ± 23 | 3129 ± 38 | 3444 ± 41 | 3600 ± 43 |
| FE (kg/GJ t/TJ) | 93,628 | 88,883 | 95,128 | 56,223 | 98,123 | 67,277 |

Notă: (a) - stare de analiză

Tabel 5. Caracteristicile fizico-chimice și energetice ale sorturilor energetice solide inovative ESS tricomponente

| Parametrii investigați | Tip de sorturi ESS tricomponente | | | | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | ESS _{BS+L+Z} (I) | ESS _{BS+L+Z} (II) | ESS _{BS+L+Z} (III) | ESS _{SS+L+Z} (I) | ESS _{SS+L+Z} (II) | ESS _{SS+L+Z} (III) |
| C ^a (%) | 27,31 ± 0,78 | 33,46 ± 0,96 | 24,12 ± 0,69 | 23,90 ± 0,69 | 24,06 ± 0,69 | 20,44 ± 0,59 |
| N ^a (%) | 0,89 ± 0,03 | 0,77 ± 0,03 | 0,72 ± 0,02 | 1,68 ± 0,06 | 2,66 ± 0,09 | 1,67 ± 0,06 |
| H ^a (%) | 3,30 ± 0,08 | 4,07 ± 0,10 | 2,65 ± 0,07 | 3,00 ± 0,08 | 3,50 ± 0,12 | 2,80 ± 0,07 |
| S ^a (%) | 0,35 ± 0,02 | 0,18 ± 0,01 | 0,16 ± 0,01 | 0,79 ± 0,04 | 0,40 ± 0,02 | 0,24 ± 0,01 |
| O ^a (%) | 21,73 ± 0,43 | 29,74 ± 0,59 | 18,55 ± 0,37 | 13,70 ± 0,27 | 14,73 ± 0,29 | 10,59 ± 0,21 |
| FC ^a (%) | 13,73 | 13,51 | 10,29 | 10,83 | 8,87 | 10,39 |
| Q _s ^a (kcal/kg) | 2673 ± 0,16 | 3219 ± 39 | 2403 ± 29 | 2299 ± 28 | 2410 ± 29 | 1936 ± 23 |
| Q _i ^a (kcal/kg) | 2323 ± 28 | 2951 ± 35 | 2189 ± 26 | 1978 ± 24 | 2122 ± 25 | 1660 ± 20 |
| FE (kg/GJ t/TJ) | 94,486 | 95,823 | 92,531 | 95,835 | 92,033 | 97,328 |

Notă: (a) - stare de analiză

Sorturile energetice solide inovative (ESS) tricomponente ce au în componență făina de oase (MBM), ESS_{MBM+L+Z}, respectiv ESS_{MBM+BW+L}, sunt amestecuri ce prezintă un nivel energetic ridicat, Q_s = 2483-3982 kcal/kg. Nivelul ridicat de sulf (S), este o caracteristică a amestecurilor ce au în componența lor făina de oase (MBM), datorită aminoacizilor cu sulf prezenți. Acest fenomen este raportat și în alte studii, iar o soluție de corectare a emisiilor de SO₂ ar fi includerea unui adsorbant sustenabil, cum ar fi calcarul.

În studiul prezent, zgura (Z), a fost utilizată în amestecuri tricomponente, cu lignit, făina de oase (MBM) sau nămolul de epurare (SS), biomasă deșeu (BS), în proporții masice diferite. Nivelele scăzute de azot (N) (0,72-3,44 %) și sulf (S) (0,16-2,16 %) din zgură (Z), corelate cu nivelul aprecibil de carbon (C) (~ 24-33 %), pentru o materie primă deșeu rezultată dintr-o combustie, reprezintă factori de interes pentru introducerea în circuitul energetic, în amestecuri energetice cu alte materii prime deșeuri. Toate sorturile energetice solide inovative (ESS) dezvoltate pe bază de zgură (Z) au relevat un nivel ridicat al valorii calorifice, unele la același nivel sau chiar mai ridicat în comparație cu cel al lignitului, respectiv Q_s = 1936-3412 kcal/kg vs. 2086 kcal/kg combustibil fosil folosit în cazanele termocentralelor din zona de Sud-Vest a României, respectiv CET Govora, CET Turceni, CET Ișalnița, CET Rovinari.

Nămolul de epurare (SS) folosit într-o singură combinație de sort energetic solid inovativ ESS_{SS+L+Z} tricomponent, împreună cu lignitul și zgură (Z), la diferite concentrații masice (I; II; III), oferă o perspectivă nouă, reală, a modalității de eliminare a acestei materii prime deșeu prin recuperare de energie, exclusiv prin procesul de combustie. Cu valori energetice variate, Q_s al ESS_{SS+L+Z} (I; II; III) cu valori cuprinse între 1936 kcal/kg și 3412 kcal/kg, comparative cu cele ale lignitului Q_s de 2086 kcal/kg și nămolului de epurare (SS) Q_s de 2915 kcal/kg, amestecurile pe baza de nămol de epurare (SS) sunt sorturi solide energetice și datorită conținutului ridicat de materii volatile (V) ESS_{SS+L+Z} (I; II; III): 25,35-56,22 %, dar și

prietenoase cu mediul înconjurător, prin nivele de azot (N) ESS_{SS+L+Z} (I; II; III) de 1,67-3,44 % și sulf (S) ESS_{SS+L+Z} (I; II; III) de 0,24-2,16 %.

2.3 Modalitate practică și eficientă de valorificare a sorturilor energetice solide inovative (ESS) prin realizarea de peleți

Pentru o mai bună cercetare a comportamentului sorturilor energetice solide inovative (ESS) dezvoltate în acest studiu, cea mai bună simulare este reprezentarea reală sub forma unui pelet sau a unui brichet. Într-o primă etapă s-a realizat peletizarea exclusivă nămolului de epurare (SS), uscat, măcinat, omogenizat și supus procesului de sitare până la $\varnothing < 200 \mu\text{m}$. În acest studiu au fost dezvoltați și peleți dintr-un amestec de rumeguș și nămol de epurare, ESS_{SS+BS} (II) prezentați în Figura 2, respectiv lignit și nămol de epurare, ESS_{SS+BS} (III).



Figura 2. Peleți din nămol de epurare + rumeguș de fag ESS_{SS+BS} (II)

Deșeurile prelucrate sub formă de pelet permit stocarea acestuia fără a duce la poluarea secundară a mediului. În plus, forma aceasta facilitează transportul, sporind potențialul de utilizare al acestora.

Prin efectuarea testelor pentru proprietățile fizice asupra peletilor dezvoltați, prezentate în Tabelul 6, se consideră că aceștia pot fi supuși operațiunilor de manipulare mecanică, transport, încărcare, descărcare, în condiții de siguranță.

Tabel 6. Caracteristicile tehnice și fizico-chimice ale peleților dezvoltăți din sorturile energetice solide inovative (ESS)

| Proprietăți | Pelet ESS _{SS} | Pelet ESS _{SS} + BS (II) | Pelet ESS _{SS} + L (II) |
|---|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| culoare | negru | cenușie | gri |
| miros | specific | specific | specific |
| suprafață | netedă | netedă | netedă |
| aditiv / liant | lipsă / fără | lipsă / fără | lipsă / fără |
| rezistență la compresie (<i>kN</i>) | ~ 4,596 | ~ 4,800 | ~ 5,500 |
| conținut de umiditate W (%) | ~ 15 | ~ 15 | ~ 15 |
| conținut de cenușă A (%) | ~ 44 | ~ 21 | ~ 40 |
| valoare energetică inferioară Q _i (<i>kcal/kg</i>) | ~ 2540 | ~ 3300 | ~ 2500 |
| diametru D (<i>mm</i>) | ~ 5 | ~ 5 | ~ 5 |
| lungime L (<i>mm</i>) | > 30 | > 30 | > 30 |
| sulf S (%) | ~ 0,5 | ~ 0,5 | ~ 1 |
| azot N (%) | ~ 4 | ~ 2 | ~ 1 |
| conținut de materii volatile V (%) | ~ 50 | ~ 65 | ~ 25 |
| densitate ρ (<i>kg/m³</i>) | ~ 1,2 | ~ 1,3 | ~ 1,0 |

2.4 Validarea potențialului energetic al peleților ESS

Deșeurile prelucrate sub formă de pelet permit stocarea acestuia fără a duce la poluarea secundară a mediului. În plus, forma aceasta facilitează transportul, sporind potențialul de utilizare al acestora. Pentru validarea potențialului energetic al peleților dezvoltăți în acest studiu, s-au realizat teste de combustie ale acestora, Figura 3.

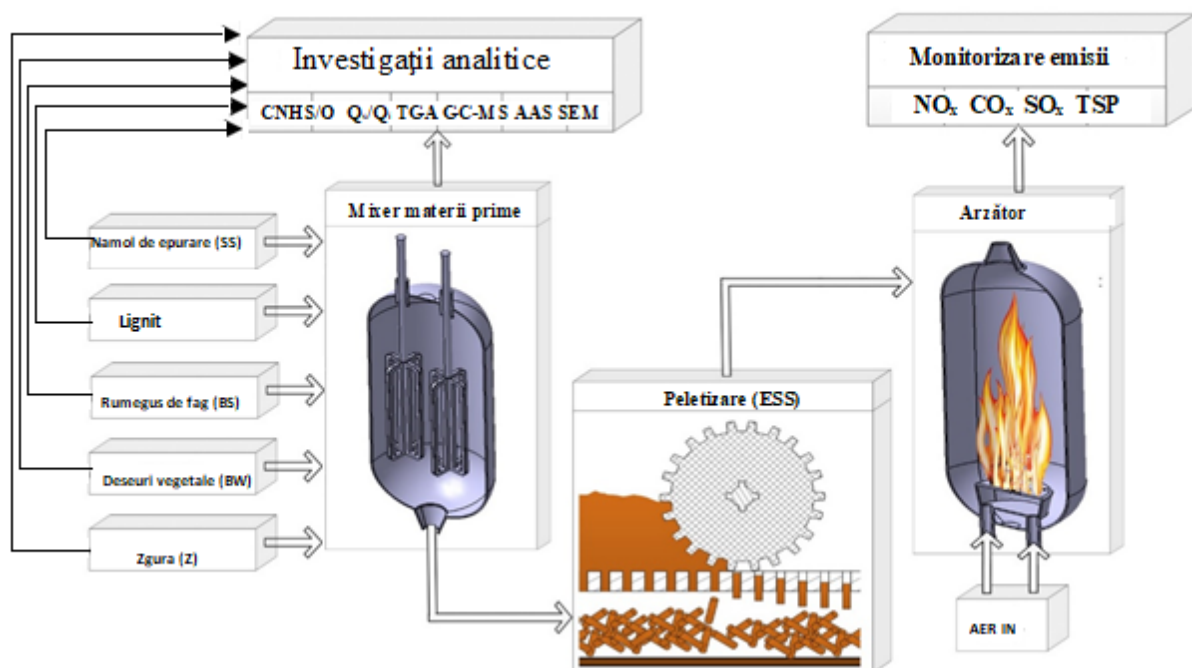


Figura 1. Schema de flux privind valorificarea deșeurilor prin peletizare și combustie

Combustia nămolurilor de epurare (SS), a făinii de oase (MBM), a zgurii (Z) provenită din combustia lignitului, singure / sau / și în amestecuri cu cărbune de tip lignit sau cu biomasă de tip rumeguș de fag (BS) sau biomasă deșeurilor de origine vegetală (BW) - combină un număr de avantaje, care includ și o reducere mare a volumului uriaș în continuă creștere al deșeurilor.

Caracteristicile de combustie ale combustibililor alternativi studiați prin analiza termogravimetrică și analiza compoziției gazului prin cromatografie de gaze, respectiv analiza elementală, dar și prin investigațiile calorimetrice, au arătat un comportament solid, de gestionare durabilă a deșeurilor prin sorturile energetice solide inovative (ESS) dezvoltate. Prin combustia sorturilor energetice solide inovative (ESS) dezvoltate din deșeurile selectate, rezultă o bună și promițătoare alternativă pentru gestionarea corectă a resurselor actuale, dar și a deșeurilor, de la eliminare la valorificare energetică, respectiv prin:

(i) uscarea deșeurilor selectate în uscătorul solar conceput în acest studiu, până la o umiditate $W < 15 \%$;

(ii) puterea calorifică superioară (Q_s) obținută, cu valori cuprinse între 2500 kcal/kg și 4000 kcal/kg vs. 2200 kcal/kg rezultată din lignit;

(iii) valorile emisiilor gazoase și conținutul de pulberi totale generate prin combustia peleților pe bază de nămol de epurare (SS), care sunt mai mici în comparație cu valorile de atenție cuprinse în Ordinul nr. 756 din 26 noiembrie 2004;

(iv) concentrația echivalentă toxică (TEC) totală de 0,48765 ng/kg, care este mai mică decât cea stabilită pentru nivelul de curățare, de 13 ng/kg;

(v) suma conținutului metalelor din emisiile gazoase rezultate prin combustia ESS, de 244,23 $\mu\text{g}/\text{kg}$, fiind mai mică decât cea prevăzută de Ordinul nr. 756/2004, de 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$;

(vi) potențialul de utilizare a cenușii rezultate din combustie (SS_{ASH}) în materiale de construcții.

3. Cercetări experimentale privind transformarea prin piroliză a deșeurilor din materiale plastice

Acest studiu de doctorat a investigat din punct de vedere termochimic potențialul mai multor tipuri de materiale polimerice, polietilenă PE (HDPE și LDPE), polipropilenă PP și polistiren PS. Alegerea acestor materiale polimerice s-a bazat pe faptul că acestea sunt "responsabile" pentru > 90 % din totalul de produse din material plastic la nivel mondial, respectiv pentru deșeurile din material plastic.

În acest studiu am propus piroliza ca și proces de eliminare a deșeurilor.

Piroliza este un proces de descompunere chimică care se desfășoară în atmosferă fără oxigen. Prin piroliză are loc fragmentarea polimerilor într-un mediu inert folosind agenți de reducere și oxidare, în prezența sau absența unui catalizator, la temperaturi relativ ridicate și presiune atmosferică. În timpul acestui proces termochimic, au loc reacții chimice de (i) hidrogenare, (ii) dehidrogenare, (iii) cracare, (iv) aromatizare, (v) ciclizare, în final dezvoltându-se noi molecule. Procesul complex de piroliză conduce la descompunerea termică a matricilor polimerice solide în produși de reacție în trei stări de agregare: (i) solid - reziduul / ceară; (ii) lichid - bogat în hidrocarburi / gaze condensate; (iii) gaz - bogat în hidrocarburi și alte gaze necondensabile.

3.1 Instalația experimentală de piroliză

Instalația de piroliză prezintă următoarea structură tehnologică: (i) reactor - realizat din oțel refractar, cu $H= 500$ mm și $D_{int}= 100$ mm; (ii) izolație reactor realizată cu vată bazaltică în strat de $l= 50$ mm; (iii) condensator metalic realizat din cupru - sistem de răcire/ gaze necondensate cu $L= 500$ mm; (iv) răcire condensator metalic asigurată cu apă la $T < 10$ °C; (v) sticlă - flacon Erlenmeyer / colectare hidrocarburi condensabile / ulei de tip PPO; (vi) pungă material special care nu permite difuzia gazelor necondensabile, $V= 5$ L Tedlar (CEL Scientific Corporation) pentru colectarea gazelor necondensabile, gaz de tip PPG.

Dezvoltarea și validarea prin acest studiu a unor combustibili alternativi de tipul uleiurilor de piroliză - PPO, respectiv a gazului de piroliză - PPG, a creat premisele managementului durabil al deșeurilor. Valoarea energetică ridicată a produșilor de reacție rezultați în urma proceselor de piroliză studiate a fost facilitată de structura inovativă a unui reactor dezvoltat, care a făcut obiectul unui brevet național acordat de OSIM, Figura 4, utilizat la temperaturi mai scăzute în comparație cu cele prezentate în literatura de specialitate.

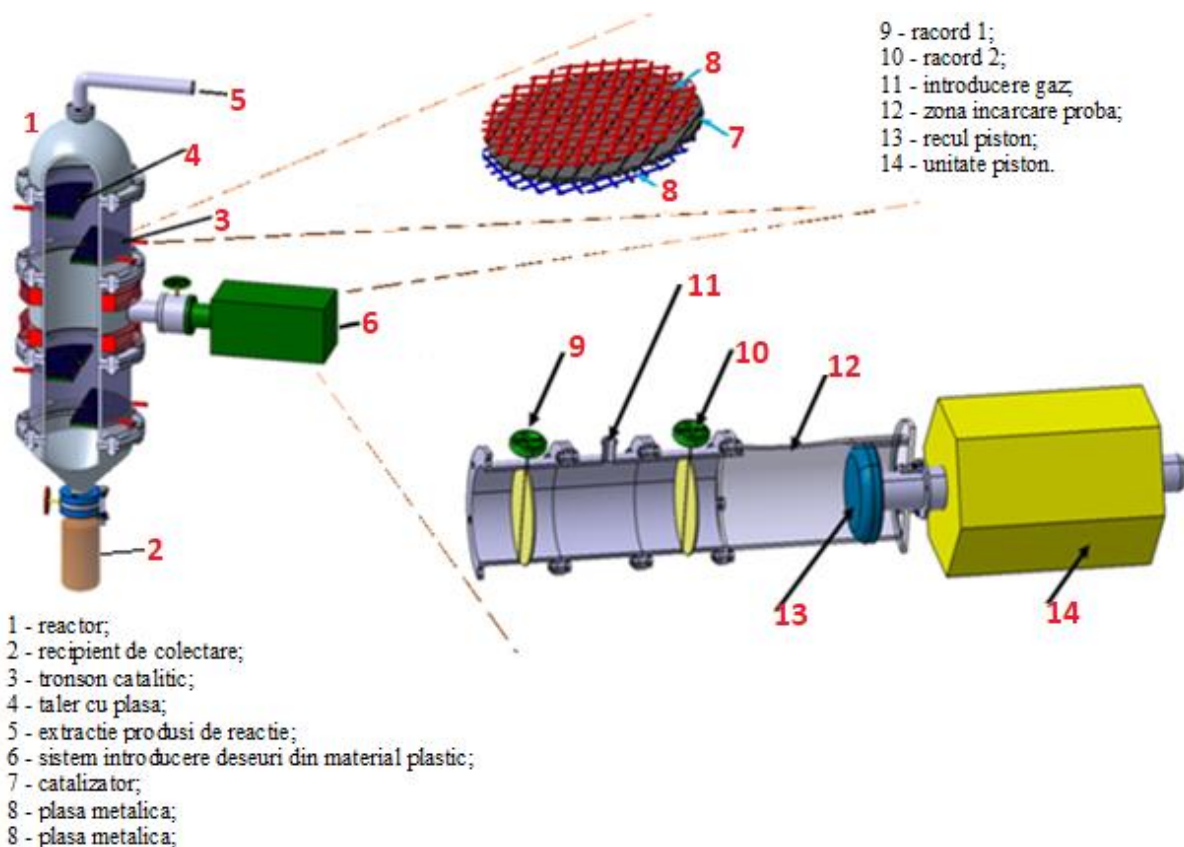


Figura 4. Schema reactorului instalației experimentale de piroliză dezvoltată în acest studiu

3.2 Caracterizarea fizico-chimică și energetică a uleiurilor de piroliză (PPO) dezvoltate din materiale plastice

Puterea calorifică superioară (Q_s) determinată în urma proceselor de piroliză catalitice sau necatalitice, în cazul PP indică valori cuprinse între 40,59 MJ/kg (PPO_{PP} + MCM41 450) și 44,95 MJ/kg (PPO_{PP} 350), rezultatele fiind superioare sau similare cu cele din literatura de specialitate pentru deșeurile din materiale plastice realizate din același tip de polimer, PP, respectiv: 40,80 MJ/kg, 44,37MJ/ kg, sau 41,15 MJ/kg.

Pentru uleiurile pirolitice obținute în urma proceselor complexe de piroliză ale PS, au fost înregistrate valori energetice ridicate, ușor sub cele din literatura de specialitate, $Q_s = 43$ MJ/kg și 43,94 MJ/kg.

Conform datelor din literatură de specialitate, procesul de piroliză la 500 °C realizat cu un reactor similar celui utilizat în prezentul studiu, dar în care s-a recurs la metoda catalizatorului în amestec cu deșeurile din material plastic, într-un raport masic de 1:3, a condus la următoarele rezultate: valoarea puterii calorifice superioare $Q_s = 42,12$ MJ/kg pentru uleiul pirolitic din LDPE și de 43,19 MJ/kg pentru uleiul pirolitic din HDPE. Comparativ, în acest studiu de doctorat, la raportul masic catalizator:material plastic de 1:10, la temperatura de 450

°C, valorile puterii calorifice superioare, au variat de la $Q_s = 42,94$ MJ/kg în procesul catalitic cu MCM-41 la $Q_s = 44,30$ MJ/kg în procesul catalitic cu Zeolite. Într-un alt studiu, polimerul HDPE supus unui proces de piroliză necatalitică la $T > 475$ °C a condus la o putere calorifică superioară $Q_s = 41,15$ MJ/kg, comparativ cu uleiul pirolitic PPO_{HDPE 450}, obținut în acest studiu de doctorat prin piroliză necatalitică cu o putere calorifică mult superioară, de $Q_s = 44,50$ MJ/kg.

Proprietățile fizice ale uleiurilor pirolitice (PPO) obținute sunt prezentate în Tabelul 7.

Tabel 7. Caracteristici fizice ale uleiurilor rezultate din piroliza materialelor plastice la 450 °C

| Tipul de ulei pirolitic | Observații și caracteristici fizice |
|-------------------------|--|
| PPO _{HDPE 450} | culoare - galben, verzui aspect - uleios, vâscos inflamabil miros - puternic de hidrocarburi / specific pentru carburanții lichizi clasici densitate la 25 °C = 7595 g/ cm ³ |
| PPO _{LDPE 450} | culoarea - galben, verzui aspect - uleios, vâscos inflamabil miros - puternic de hidrocarburi / specific pentru carburanții lichizi clasici densitate la 25 °C = 7478 g/ cm ³ |
| PPO _{PP 450} | culoarea - galben aspect - uleios inflamabil miros - puternic de hidrocarburi / specific pentru carburanții lichizi clasici densitate la 25 °C = 7606 g/ cm ³ |
| PPO _{PS 450} | culoare - roșu, maro aspect - vâscos / semisolid inflamabil miros - puternic de hidrocarburi / specific pentru combustibilii clasici lichizi + stiren densitate la 25 °C = 9139 / cm ³ ETBE - 2,19 % |

Conținutul de S din toate probele se situează sub limita de cuantificare a metodei de investigație, respectiv $LOQ = 0,005$ %. În acest sens, posibilitatea formării compușilor cu conținut în S, respectiv H₂S, SO_x, este foarte redusă, ceea ce face ca uleiul pirolitic (PPO) să fie unul prietenos cu mediul.

De asemenea, conținutul de azot (N) este foarte scăzut, fiind ușor influențat de prezența catalizatorului. Pe de altă parte, cel mai mare conținut de carbon a fost de 88,13 % înregistrat pentru PPO obținut din PS (PPO_{PS MCM-41}), influențat de catalizatorul MCM-41. De asemenea, Q_s cea mai ridicată a fost determinată pentru PPO pe bază de polimer LDPE (PPO_{LDPE+Zeolite 450}), fiind de 45,36 MJ/ kg.

3.3 Conținutul de metale grele al uleiurilor de piroliză

Determinarea conținutului de metale grele din uleiurile pirolitice dezvoltate în acest studiu de piroliza materialelor plastice pe bază de PP, HDPE, LDPE și PS oferă informații importante pentru a evalua impactul asupra mediului, dar și pentru a le compara cu nivelele ale combustibililor clasici fosili lichizi. Rezultatele conținutului de metale grele din PPO dezvoltate în raport cu nivelele combustibililor lichizi clasici sunt prezentate în Tabelul 8.

Tabel 8. Conținutul de metale grele a PPO a polimerilor investigați comparativ cu cel al unor combustibili clasici

| Tip combustibil | Cd ($\mu\text{g/l}$) | Pb ($\mu\text{g/l}$) | Cr ($\mu\text{g/l}$) | Mn ($\mu\text{g/l}$) | Co ($\mu\text{g/l}$) | Ni ($\mu\text{g/l}$) | Cu ($\mu\text{g/l}$) | As ($\mu\text{g/l}$) | Se ($\mu\text{g/l}$) | Hg ($\mu\text{g/l}$) | Rb ($\mu\text{g/l}$) | Sr ($\mu\text{g/l}$) |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| PPO _{PP450} | 0,12 | 0,09 | 1,97 | 0,29 | 0,21 | 0,56 | 0,06 | 0,37 | 1,61 | < 0,01 | 0,17 | 0,06 |
| PPO _{HDPE 450} | 0,34 | 0,53 | 2,49 | 8,11 | 1,39 | 3,83 | 2,31 | 0,17 | 1,72 | < 0,01 | 0,01 | 0,72 |
| PPO _{LDPE 450} | 0,05 | 0,06 | 3,11 | 0,01 | 0,07 | 4,56 | 1,75 | 0,35 | 2,40 | < 0,01 | 0,21 | 0,05 |
| PPO _{PS450} | 0,07 | 0,07 | 10,03 | 0,37 | 0,16 | 0,02 | 0,27 | 0,30 | 2,12 | < 0,01 | 0,22 | 0,15 |
| Motorină | 15,00 | 10,10 | 8,60 | - | - | - | 17,70 | - | - | - | - | - |
| Kerosen | 13,30 | 4,10 | 3,30 | - | - | - | 19,80 | - | - | - | - | - |
| Benzină | 16,80 | 2,40 | 5,40 | - | - | - | 17,40 | - | - | 0,77 | - | - |

3.4 Caracteristici fizico-chimice și energetice ale PPG dezvoltate din materiale plastice investigate

Compoziția gazului PPG rezultat din HDPE este influențată de folosirea SMMS / catalizatorilor. HDPE - amestec de polietilenă și polipropilenă, dar și de alte hidrocarburi, în timpul procesului de piroliză face trecerea din starea solidă în starea gazoasă cu un conținut bogat în hidrocarburi, dar și în hidrogen H₂, fapt ce îi conferă gazului rezultat un aport energetic important, mai ales în procesele de piroliză catalitice, respectiv cu SBA-15 sau MCM-41, H₂ fiind de 5,16-5,70 %, față de concentrația inițială de ~ 2 %. Conform rezultatelor obținute, gazele PPG obținute în urma proceselor de piroliză ale polimerului HDPE, în condiții tehnice diferite, temperatura de 350 °C, dar și absența catalizatorilor, determină o putere calorică superioară de $Q_s = 102,75 \text{ MJ/m}^3$, fiind urmată de PPG_{HDPE} la T = 450 °C, în absența catalizatorilor, cu $Q_s = 106,46 \text{ MJ/m}^3$. Deși sunt modificări evidente în structura compozițională PPG în urma proceselor de piroliză catalitice, se observă o valoare energetică mai ridicată în cazul unor gaze pirolitice PPG pe bază de LDPE obținute în absența catalizatorilor, pentru PPG_{LDPE 450}, valoarea Q_s fiind de $121,18 \text{ MJ/m}^3$, iar pentru PPG_{LDPE 350} Q_s de $109,97 \text{ MJ/m}^3$.

Polipropilena supusă procesului de piroliză la 450 °C, fără catalizatori, a evidențiat la sfârșitul acestuia un PPG_{PP 450} - amestec de gaze bogat în hidrocarburi, cu un conținut > 43 % propilenă, alți alcani și alchene, dar și H₂ liber. Rezultatele obținute arată faptul că PPG_{PP} au

un conținut variat și în CO, CO₂, deoarece chiar dacă reacția de piroliză are loc în absența oxigenului, carbonul din structura polimerului reacționează cu oxigenul intramolecular, posibil din adaosul de coloranți sau alți agenți de întărire sau elasticitate. Metanul suferă schimbări majore de concentrație, de la ~ 6,6 % în cazul PPG_{PP 450} la ~ 18 % sub acțiunea catalitică a Lignite (ligninei) și a MCM-41, respectiv la ~ 13 % în cazul prezenței SBA-15. Conținutul variabil al concentrației de PP, care scade de la ~ 43 % la ~ 36-39 %, a condus și la diminuarea valorilor energetice de la 99,45 MJ/m³ pentru PPG_{PP 450} la 80,86 MJ/m³ pentru PPG_{PP SBA15}, respectiv 84,84 MJ/m³ în cazul PPG_{PP MCM41}. O caracteristică general valabilă pentru procesele de piroliză este aceea că viitoarea compoziție a gazului rezultat depinde în proporție > 80 % de structura inițială a materialului solid / lichid supus activității de degradare termică. Astfel, compoziția gazului PPG depinde de compoziția polimerului testat, stirenul și toluenul fiind principalele componente identificate prin analiza GC în gazele de tip PPG_{PS}. Din datele obținute se poate observa cum sub acțiunea reacției de cracare în timpul procesului de piroliză, dar și a catalizatorilor, Zeolite, Lignit, SBA-15 și MCM-41, pentru toluen, elementul de bază din polistiren PS, ciclul benzenic suferă un proces de “rupere”, iar o mare parte din conținutul de C și H migrează către etilenă, și într-o mică măsură către H₂ liber. Acest exemplu tehnic este confirmat prin schimbarea nivelului de concentrație, inițial de H₂ = 0,57 % în cazul PPG_{PS 450}, la 2 % în cazul PPG_{PS 450 ZEOLITE}, PPG_{PS 450 LIGNITE}, PPG_{PS 450 SBA15}. O îmbogățire a nivelului concentrației de stiren s-a constatat în toate cazurile de PPG obținute sub acțiune catalitică. Pentru PPG-urile obținute în urma experimentelor de piroliză catalitică și necatalitică, s-au identificat o serie de proprietăți fizice similare cu cele ale unor hidrocarburi gazoase clasice. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 9.

Tabel 1. Proprietăți fizice ale PPG rezultate din piroliza materialelor plastice

| Tipul PPG | Observații fizice |
|-------------------------|--|
| PPG _{HDPE 450} | culoare - albicioasă aspect - vâscos foarte inflamabil miros - hidrocarburi / specific pentru carburanții lichizi clasici |
| PPG _{LDPE 450} | culoare - albicioasă aspect - vâscos foarte inflamabil miros - hidrocarburi / specific pentru carburanții lichizi clasici |
| PPG _{PP 450} | culoare - incolor aspect - vâscos foarte inflamabil miros - puternic de hidrocarburi, specific pentru carburanții lichizi clasici |
| PPG _{PS 450} | culoare - amestec alb și gri aspect - vâscos foarte inflamabil miros - amestec de stiren cu benzină |

Rezultatele obținute pe combustibilii alternativi dezvoltăți, PPO și PPG, în urma investigațiilor complexe utilizând metode moderne de tip EA, calorimetrie, ATR-FTIR, GC-FID, GC-TCD, GC-MS, AAS și TGA, pot fi astfel sintetizate:

(i) uleiurile pirolitice (PPO) dezvoltate au prezentat un nivel ridicat și variat de elemente chimice considerate combustibile, respectiv pentru H, O și C;

(ii) uleiurile pirolitice (PPO) dezvoltate au confirmat un potențial energetic ridicat, cu valori $Q_s \sim 39,5-45,5 \text{ MJ/m}^3$, comparabile cu cele ale combustibililor lichizi clasici sau alternativi, utilizați pe piața mondială de profil;

(iii) gazele pirolitice (PPG) dezvoltate sunt caracterizate prin lipsa compușilor cu sulf, specifici gazului natural sau biogazului, respectiv H_2S , SO_2 , ceea ce reprezintă o altă calitate importantă, respectiv cea în raport cu protecția mediului;

(iv) gazele pirolitice (PPG) dezvoltate sunt caracterizate prin lipsa conținutului de compuși cu azot, fapt care limitează emisiile de NO_x , respectiv emisii oxidice zero;

(v) gazele pirolitice (PPG) dezvoltate au dovedit valorile energetice comparabile cu orice combustibil gazos, atât clasic cât și alternativ, cu valori Q_s de $80-110 \text{ MJ/m}^3$ vs. 42 MJ/m^3 pentru gazul natural (NG);

(vi) utilizarea catalizatorilor în blocuri de oțel de tip sandwich, SMMS, în procesele pirolitice catalitice, a adus eficiență economică, recuperarea lor pentru alte astfel de experimente, cu un randament $\eta \sim 50 \%$;

(vii) utilizarea sistemului catalitic SMMS nu a determinat valori energetice mai ridicate ale PPG comparativ cu procesul necatalitic, în schimb a condus la reducerea semnificativă a cantităților de gaze cu efect de seră, respective CO_2 și CO , la un nivel $< 100 \text{ ppm}$;

(viii) prin combustia combustibililor alternativi dezvoltăți în acest studiu, respectiv PPO și PPG, nu se vor genera emisii de clor, deoarece polimerii investigați, PP, PS, HDPE și LDPE nu conțin clor în urma investigațiilor de tip EA efectuate;

(ix) conținutul de metale grele cu efect carcinogen determinate din PPO vs. combustibilii clasici lichizi, este cu cel puțin un ordin de mărime mai mic; astfel pentru Pb conținutul a fost cuprins între $0,07 \mu\text{g/l}$ și $0,53 \mu\text{g/l}$ (PPO_{HDPE}) vs. $2,4-10,10 \mu\text{g/l}$ (motorină);

(x) s-a identificat prezența eterului terț-butilic (ETBE) în $\text{PPO}_{\text{PS } 450}$ dezvoltat;

(xi) nivelul de deșeuri PPW rezultat prin piroliza polimerilor studiați este relativ scăzut $< 10 \%$ raportat la cantitatea totală de probă care intră în experiment;

(xii) în ceea ce privește caracteristicile fizice ale PPO, uleiurile pirolitice dezvoltate pe bază de HDPE, LDPE și PP, au prezentat culoare galbenă, galben - verzuie, cu miros puternic de hidrocarburi și aspect uleios / vâscos; uleiurile $\text{PPO}_{\text{PS } 450}$ sunt de culoare roșiatică, foarte

vâscoase / semisolid; toate uleiurile dezvoltate sunt puternic volatile;

(xiii) PPG dezvoltate prezintă aspectul vâscos / lăptos, cu miros de hidrocarburi și foarte volatile;

(xiv) uleiurile pirolitice (PPO) dezvoltate își pot găsi aplicații în centralele electrice și termice de mare capacitate, precum și în cele murale, cu sau fără procese de rafinare, respectiv distilare; de asemenea, gazele pirolitice (PPG) dezvoltate în acest studiu pot fi folosite în centrale termice și electrice;

(xv) analiza FTIR a permis identificarea unor benzi de adsorbție caracteristice uleiurilor pirolitice PPO_{HDPE450} și PPO_{LDPE450}, în domeniul 2000 - 1700 cm⁻¹, 1600 - 1460 cm⁻¹, 1275 - 1000 cm⁻¹ și 900 - 690 cm⁻¹, fapt care confirmă prezența grupărilor aromatice din compușii rezultați după procesele de piroliză.

Contribuții originale

Studiul de față, pe baza metodologiei folosite, a testelor efectuate, și a rezultatelor încurajatoare obținute are la bază contribuții personale, atât teoretice cât și practice, concretizate prin publicații de tip articole, participări la conferințe internaționale, proiecte științifice câștigate și propuneri de cereri de brevet OSIM în domeniu, oferind o perspectivă “prietenosă” asupra unor materii prime cunoscute de societatea actuală ca și deșeuri, nămol de epurare (SS), făina de oase (MBM), zgura (Z), biomasa (BS BW), polistiren (PS), polipropilenă (PP) și polietilena (LDPE și HDPE).

Contribuții aplicative:

- ✚ dezvoltarea unui sistem tehnologic eficient de uscare solară a nămolului de epurare (SS), de la $W \sim 80\%$ până la $W < 15\%$;
- ✚ dezvoltarea unei sistem tehnologic de eliminare a deșeurilor din material plastic printr-un proces de piroliză, catalitică și necatalitică, prin realizarea unui reactor dotat cu blocuri tip sandwich de susținere a catalizatorilor;
- ✚ dezvoltarea de combustibili alternativi din materiale din plastic: (i) ulei de piroliza - PPO și (ii) gaz de piroliza - PPG;
- ✚ dezvoltarea de combustibili alternativi de tip sorturi energetice solide inovative - ESS din materii prime deșeuri;
- ✚ dezvoltare unui produs de tip peleți din sorturile energetice solide inovative - ESS dezvoltate.

Combustibilii alternativi dezvoltați, ESS, PPO și PPG, pot fi o alternativă fezabilă în instalațiile termice și / sau electrice de mare capacitate.

Succesul unor astfel de cercetări în domeniul combustibililor alternativi obținuți din materii prime de tip deșeuri este de interes pentru mediul economic, pentru companiile private, investitori, cât și pentru întreprinderile de stat, cu efecte vizibile imediate asupra protecției mediului, asupra calității vieții în general. Tranferul tehnologic înspre mediul economic este sustenabil și poate conduce la incluziune socială, crearea de noi locuri de muncă.

Cuvinte cheie: *deșeuri, materii prime, valorificare, combustibili alternativi, energie, mediu*

Lista publicațiilor rezultate în urma cercetării doctorale, publicate sau acceptate spre publicare

Articole publicate în reviste cotate ISI

1. **Marius Constantinescu**, Simona Oancea, Felicia Bucura, Corina Ciucure, and Roxana Elena Ionete. Evaluation of the fuel potential of sewage sludge mixtures with beech sawdust and lignite. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. Vol. 10, 053106 doi.org/10.1063/1.5039808;(2018).

<https://www.semanticscholar.org/paper/Evaluation-of-the-fuel-potential-of-sewagesludge-Constantinescu-Oancea/1bffdb575e4535ac7d0670256188005a0d5cddf4>

Factor de Impact: 1,511

Citări: 2

2. **Marius Constantinescu**, Felicia Bucura, Roxana-Elena Ionete, Violeta-Carolina Niculescu, Eusebiu Ilarian Ionete, Anca Zaharioiu, Simona Oancea, Marius Gheorghe Miricioiu. Comparative Study on Plastic Materials as a New Source of Energy. *Materiale plastice*. Vol. 56, No. 1, pp. 41-46; (2019).

<https://www.revmaterialeplastice.ro/Articles.asp?ID=5119>

Factor de Impact: 1,248

Citări: 2

3. **Marius Constantinescu**, Felicia Bucura, Eusebiu Ilarian Ionete, Daniela Ion-Ebrasu, Claudia Sandru, Anca Zaharioiu, Florian Marin, Marius Gheorghe Miricioiu, Violeta Carolina Niculescu, Simona Oancea, Roxana Elena Ionete. From Plastic to Fuel - New Challenges. *Materiale plastice*. Vol. 56, No. 4, pp. 721-729; (2019).

<https://www.revmaterialeplastice.ro/Articles.asp?ID=5259>

Factor de Impact: 1,248

Articole publicate în Proceedings ISI

1. **M. Constantinescu**, F. Bucura, R. Ionete, A. Zaharioiu, C. Ciucure, S. Oancea. Sewage sludge eliminating by capitalizing on its energy potential. SGEM Conference Proceedings, ISBN 978-619-7408-28-7 / ISSN 1314-2704. Vol. 17, Issue 43, pp. 767774; (2017).
<https://www.sgem.org/sgemlib/spip.php?article11197>

Citări: 1

Lucrări prezentate la conferințe internaționale

1. **M. Constantinescu**, F. Bucura, R. Ionete, A. Zaharioiu, C. Ciucure, S. Oancea. SGEM Sewage sludge eliminating by capitalizing on its energy potential. International Multidisciplinary Scientific GeoConference MODERN ENERGY AND POWER SOURCES, SGEM (2017), 27-29 November, Vienna.
<https://www.sgem.org/sgemlib/spip.php?article11197>

Brevet OSIM acordat

1. Ionete Roxana Elena, Ionete Eusebiu Ilarian, Spiridon Ștefan Ionut, **Constantinescu Marius**, Felicia Bucura, Marius Gheorghe Miricioiu. Instalație de valorificare a deșeurilor din plastic. RO133259 (A0) - 2019-04-30. (2018).
https://osim.ro/wp-content/uploads/Publicatii-OSIM/BOPI-Inventii/2020/bopi_inv_04_2020.pdf

Propunere de brevet OSIM

1. Ionete Roxana, Ionete Eusebiu Ilarian, Spiridon Ștefan Ionut, **Marius Constantinescu**. Uscător solar cu extractor de umiditate. Nr. de cerere: a 2018 00390. (2018).
https://osim.ro/wp-content/uploads/Publicatii-OSIM/BOPI-Inventii/2018/bopi_inv_10_2018.pdf

Participare în proiecte de cercetare-dezvoltare

1. Deșeurile din plastic vector de energie - ENERGPLAS. PN-III-CERC-CO-CI-2018. Nr. 159 CI. CEC de Inovare / UEFISCDI. *Responsabil tehnic: Marius Constantinescu.*
<https://www.icsi.ro/energplas>, (2018).

2. Dezvoltarea unor sorturi energetice solide - SORTENERG. 13 CI-2017; CEC de Inovare / UEFISCDI. *Responsabil tehnic: Marius Constantinescu.*
<https://www.icsi.ro/sortenerg>, (2017).

Premii acordate

1. Diplomă de excelență - Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii Pro Invent Ediția XVII, 20 - 22 martie 2019, Cluj Napoca,

<https://crmse.utcluj.ro/index.php/anunturi/salonul-pro-invent-2019-in-20-22-martie-lacluj-napoca.html> propunere de brevet „Uscător solar cu extractor de umiditate”, autori: Roxana Elenena Ionete, Ionete Eusebiu Ilarian, Stefan Ionuț Spiridon, *Marius Constantinescu*

2. Diplomă de Excelență și Medalia INVENTICA 2019 - Expoziția Internațională de Inventică “INVENTICA 2019”, 26-28.06.2019, Iași, România

https://www.icsi.ro/wp-content/uploads/2020/06/Raport-ANUAL-2019_ICSI-Rm-Valcea_Pt-pag.pdf

pentru invenția “Uscător solar cu extractor de umiditate”, autori: Ionete Elena Roxana, Ionete Eusebiu, Spiridon Stefan Ionuț, *Constantinescu Marius.*

Bibliografie selectivă

S. Uttara, Nishi Bhuvandas, Vanita Aggarwal. Impacts of urbanization on environment. *International Journal of Research in Engineering & Applied Sciences*. Vol. 2, Issue 2 ISSN: 2249-3905, pp. 1637-1645, (2012).

Sunil Kumar, J. K. Bhattacharyya, A. N. Vaidya, Tapan Chakrabarti, Sukumar Devotta, A. B. Akolkar. Assessment of the status of municipal solid waste management in metro cities, state capitals, class I cities, and class II towns in India: An insight. *Waste Management*. Vol. 29, pp. 883-895, (2009).

Fátima Aparecida de Morais Lino, Kamal Abdel Radi Ismail. Municipal Solid Waste as Sustainable Energy Source for Brazil. *International Journal of Energy and Power Engineering*. Vol. 4, Issue 4, pp. 197-204, (2015).

S. T. El-Sheltawy, Eslam G. Al-Sakkari, Mai Fouad. Waste to Energy Trends and Prospects: A Review. *Conference: 6th International Conference on Solid Waste Management, At Jadavpur University, Kolkata, India*. Conference Paper, (2016).

Sakadjiana B, Hua S, Maryamchika M, Flynnna T, Santelmann K, Mab Z. Fluidized-bed technology enabling the integration of high temperature solar receiver CSP systems with steam and advanced power cycles. *Energy Procedia*. Vol. 69, pp. 1404-1411, (2015).

Stephen Mills. Combining solar power with coal-fired power plants, or cofiring natural gas. *Clean Energy*. Vol. 2, Issue 1, pp. 1-96 (2018).

Zhao Y, Hong H, Jin H. Appropriate feed-in tariff of solar-coal hybrid power plant for China's Inner Mongolia Region. *Applied Thermal Engineering*. Vol. 108; pp. 378-387, (2016).

Avalon C. S. Owens, Précillia Cochard, Joanna Durrant, Bridgette Farnworth, Elizabeth K. Perkin, Brett Seymoure. Light pollution is a driver of insect declines. *Biological Conservation*. Vol. 241, 108259; (2020).

Montira J Pongsiri, Sam Bickersteth, Cristina Colón, Ruth DeFries, Mandeep Dhaliwal, Lucien Georgeson, Andrew Haines, Natalia Linou, Virginia Murray, Shahid Naeem, Roy Small, Judit Ungvari. Planetary health: from concept to decisive action. *The Lancet Planetary Health*. Vol. 3, Issue 10, pp. 402-404; (2019).

Hao Shen, Zhengxiang Gu, Gengfeng Zhen. Pushing the activity of CO₂ electroreduction by system engineering. *Science Bulletin*. Vol. 64, Issue 24, pp. 1805-1816; (2019).

Avalon C. S. Owens, Précillia Cochard, Joanna Durrant, Bridgette Farnworth, Elizabeth K. Perkin, Brett Seymoure. Light pollution is a driver of insect declines. *Biological Conservation*. Vol. 241, 108259; (2020).

Montira J Pongsiri, Sam Bickersteth, Cristina Colón, Ruth DeFries, Mandeep Dhaliwal, Lucien Georgeson, Andrew Haines, Natalia Linou, Virginia Murray, Shahid Naeem, Roy Small, Judit Ungvari. Planetary health: from concept to decisive action. *The Lancet Planetary Health*. Vol. 3, Issue 10, pp. 402-404; (2019).

Syarif Hidayat, Muhammad S., Abu Bakar, Yang Yang, Neeranuch Phusunti, A. V. Bridgwater. Characterisation and Py-GC/MS analysis of Imperata Cylindrica as potential biomass for bio-oil production in Brunei Darussalam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 134, pp. 510-519; (2018).

Vasile Stanciu. UEFISCDI. CEC de Inovare. Dezvoltarea unor sorturi energetice solide (SORTENERG). 13CI/2017; <https://www.icsi.ro/sortenerg>, (2017).

Roxana Elena Ionete, Diana Ionela Stegarus, Elisabeta Irina Geana, Oana Romina Botoran, Claudia Sandru, Marius Gheorghe Miricioiu. Characterization and Classification of

Romanian Wines by Origin A chemometric approach based on some metals and phenolic composition. *Revista de Chimie*. Vol. 70, Issue 11, pp. 3761-3768 (2019).

S.H. Safe. Hazard and Risk Assessment of Chemical Mixtures Using the Toxic Equivalency Factor Approach. *Environmental Health Perspectives*. Vol. 106 (S4), pp. 1051-1058, (1998).

Man-SungYim, François Caron. Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation. *Progress in Nuclear Energy*. Vol. 48, Issue 1, pp. 2-36 (2006).

Kotzer TG, Watson WL. Spatial and temporal distribution of 14C in cellulose in tree rings in Central and Eastern Canada: comparison with long-term atmospheric and environmental data, AECL-12002. (1999).

Shuhang Wu. Variation of atmospheric 14CO₂ and its spatial distribution. *Journal of Environmental Radioactivity*. Vol. 169-170; pp. 116-121. (2017).

F. Zannikos, S. Kalligeros, G. Anastopoulos, and E. Lois. Converting Biomass and Waste Plastic to Solid Fuel Briquettes. Hindawi Publishing Corporation Journal of Renewable Energy. Vol. 2013, Article ID 360368, 9 pages; (2012).

Sebastian Werle. Analysis of the possibility of the sewage sludge thermal treatment. *Ecological chemistry and engineering a*. Vol. 19, pp. 137-144; (2012).

Aneta Magdziarz, Malgorzata Wilk. Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 114, Issue 2, pp. 519-529; (2013).

Ionete Roxana Elena, Ionete Eusebiu Ilarian, Spiridon Stefan Ionut, Constantinescu Marius. Solar dryer with humidity extractor. RO132880. (2019).

E. Yilmaz, M. Wzorek, S. Akcay. Co-pelletization of sewage sludge and agricultural wastes. *Journal of environmental management*. Vol. 216, pp. 169-175; (2018).

Marius Constantinescu, Simona Oancea, Felicia Bucura, Corina Ciucure, and Roxana Elena Ionete. Evaluation of the fuel potential of sewage sludge mixtures with beech sawdust and lignite. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. Vol. 10, 053106 doi.org/10.1063/1.5039808;(2018).

Marius Constantinescu, Felicia Bucura, Roxana Ionete, Anca Zaharioiu, Corina Ciucure, Simona Oancea. SGEM Sewage sludge eliminating by capitalizing on its energy potential. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference MODERN ENERGY AND POWER SOURCES*, SGEM (2017), 27-29 November, Vienna.

Ramli Thahir, Ali Altway, Sri Rachmania Juliastuti, Susianto. Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column. *Energy Reports*. Vol. 5, pp. 70-77; (2019).

Merve Sogancioglu, Esra Yel, Gulnare Ahmetli. Investigation of the effect of polystyrene (PS) waste washing process and pyrolysis temperature on (PS) pyrolysis product quality. *Energy Procedia*. Vol. 118, pp. 189-194; (2017).

Ayhan Demirbas. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 72, Issue 1, pp. 97-102; (2004).

Witold M. Lewandowski, Katarzyna Januszewicz, Wojciech Kosakowski. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type - A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 140, pp. 25-53; (2019).

Antony Raja, Advait Murali. Conversion of plastic wastes into fuels. *Journal of Materials Science and Engineering*. Vol. B 1, pp. 86-89; (2011).

M. Constantinescu, F. Bucura, R. E. Ionete, A. Zaharioiu, C. Ciucure, S. Oancea. Sewage sludge eliminating by capitalizing on its energy potential. *SGEM Vienna GREEN Conference Proceedings*. Vol. 17, issue 43, pp. 767-774; (2017).

Felicia Bucura, Roxana Elena Ionete, Florian Marin, Marius Miricioiu, Gili Saros, Anca Zaharioiu, Marius Constantinescu. Energy potential of geothermal gas and sewage sludge biogas. A

laboratory stage investigation. *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*. Vol. 21, Issue 1; (2018).

Marius Constantinescu. Deșeurile din plastic vector de energie - ENERGPLAS. PN-III-CERC-CO-CI-2018. Nr. 159 CI (2018).

Ionete Roxana Elena; Ionete Eusebiu Ilarian; Spiridon Ștefan Ionut; Constantinescu Marius; Felicia Bucura; Marius Gheorghe Miricioiu. Instalație de valorificare a deșeurilor din plastic. RO133259 (A0) - 2019-04-30. (2019).

Marius Constantinescu, Felicia Bucura, Roxana-Elena Ionete, Violeta-Carolina Niculescu, Eusebiu Ilarian Ionete, Anca Zaharioiu, Simona Oancea, Marius Gheorghe Miricioiu. Comparative study on plastic materials as a new source of energy. *Materiale Plastice*. Vol. 56, pp. 41-46; (2019).

Marius Constantinescu, Felicia Bucura, Eusebiu Ilarian Ionete, Daniela Ion-Ebrasu, Claudia Sandru, Anca Zaharioiu, Florian Marin, Marius Gheorghe Miricioiu, Violeta Carolina Niculescu, Simona Oancea, Roxana Elena Ionete. From Plastic to Fuel - New Challenges. *Materiale plastice*. Vol. 56, No. 4, pp. 721-729; (2019).