

Anexa Nr. 1 la

Formularul pentru prezentarea soluțiilor de rezolvare a problemelor semnalate de publicul interesat la raportul privind impactul asupra mediului, studiul de evaluare adecvată și studiul de evaluare a impactului asupra corpurilor de apă

elaborat pentru proiectul de investiții privind ”**Stație de epurare ape uzate industriale rezultate de la fabrica Purolite Victoria și evacuarea acestora în râul Olt**”,

titular: SC PUROLITE SRL

Metodologie

Acest document prezintă metodologiile și ipotezele de bază utilizate pentru estimarea emisiilor provenite de la surse din stația de epurare a apelor uzate Victoria a Purolite (SEAU Purolite). Prima etapă a abordării noastre implică colectarea și analizarea probelor de aer din fluxul de ape uzate din cadrul procesului de producție. Campania de eșantionare și testare a fost realizată în conformitate cu procedurile detaliate în Anexa L din RIM.

Este important de menționat că campania a început prin colectarea și reținerea apelor uzate într-un bazin pilot temporar (instalația pilot). Probele de aer au fost apoi prelevate din orificiul de aerisire al acestui bazin pentru analize ulterioare. Raționamentul care stă la baza acestei abordări de eșantionare, așa cum este descris în procedurile menționate, este explicat după cum urmează:

1. Emisiile la sursă și imisiile în aerul ambiant sunt concepte distincte: emisiile caracterizează fluxul de poluanți evacuați direct din instalație, în timp ce imisiile descriu concentrația de poluanți în aerul ambiant după dispersie. În situația analizată, însă, SEAU Purolite nu funcționează în prezent, ceea ce face imposibilă măsurarea directă a emisiilor la sursă.

Astfel, a fost amenajată o instalație pilot cu bazin în care au fost reproduse condițiile de funcționare ale bazinului de neutralizare, cu introducerea fluxurilor reale de ape uzate din fabrica Purolite (apă amină + apă acidă), o procedură prezentată în Anexa L1 din RIM.

Măsurătorile calității aerului (imisiile) efectuate în acest spațiu controlat reflectă direct transferul poluanților volatili din apă în aer, fără existența altor surse de contaminare sau procese semnificative de dispersie atmosferică. În aceste condiții, imisiile măsurate experimental ar putea fi asimilate emisiilor la sursă, ceea ce reprezintă o abordare prudentă și conservatoare.

2. SEAU Purolite va funcționa în primă etapă cu bazinele acoperite, acoperirile fiind prevăzute cu guri de vizitare. În faza finală, vor fi instalate două unități de tratare a aerului viciat pentru a diminua și mai mult emisiile de substanțe cu potențial odorizant. Pentru a simula aceste condiții reale de funcționare, s-a construit un bazin temporar (instalația pilot) de eșantionare cu un orificiu de aerisire, așa cum este descris în procedură. Această configurație a fost concepută pentru a reflecta configurația preconizată a celui mai defavorabil scenariu (scenariu worst-case), modul de pornire.
3. Pentru a valida măsurătorile de eșantionare prelevate din instalația pilot ca referință pentru estimarea emisiilor din SEAU Purolite, s-a efectuat un studiu comparativ prin calcularea emisiilor de metanol în raport cu modele bazate pe principii fundamentale. Metanolul a fost selectat ca și compus model datorită concentrației sale celei mai ridicate — aproximativ 1000 mg/L — în apele uzate primite. Calculele detaliate sunt prezentate mai jos în acest document, *Estimări teoretice ale ratelor de emisie din bazinul pilot temporar*.

Emisiile de metanol au fost estimate utilizând modele bazate pe principii fundamentale, cum ar fi legea lui Henry și teoria celor două segvențe (*model pentru transferul de masă între faze*), care sunt larg acceptate în industrie — așa cum se menționează în documentul *Observații consultare publică acord de mediu Purolite 2025*. Cu toate acestea, publicația US EPA - ElIP Vol II, CH 5 Preferred and Alternative Methods for Estimating Air Emission from WW Collection, recomandă acordarea priorității metodelor bazate pe date specifice locației. Același document precizează în continuare că, dacă un sistem de colectare sau o stație de epurare este bine acoperit și ventilat printr-un număr limitat de deschideri, măsurarea directă poate fi considerată o metodă preferată, mai degrabă decât o alternativă. Având în vedere că SEAU PUROLITE nu este încă operațională, s-a optat pentru colectarea și analizarea probelor de aer din instalația pilot pentru a stabili un punct de referință pentru estimările emisiilor.

O comparație între ratele de emisii calculate și măsurate relevă faptul că rata de emisie măsurată este de aproximativ șapte ori mai mare decât estimarea teoretică. Această discrepanță semnificativă indică faptul că **metodele bazate pe principii fundamentale subestimează în mod substanțial emisiile în contextul nostru specific și nu ar trebui să fie utilizate pentru o cuantificare precisă**.

Descriere	Valoare	Unitate de măsură
Q	8,3E-05	m ³ /sec
Timp de retenție	720	minute

Descriere	Valoare	Unitate de măsură
Suprafața bazinului de colectare	1	m ²
Suprafața orificiului de aerisire a bazinului de colectare	0,0177	m ²
Adâncimea bazinului de colectare	1	m
Concentrația de metanol în apă	1000	g/m ³
Constanta lui Henry	390	m/atm
K _L , coeficientul de transfer de masă în faza lichidă	4,03E-06	m/sec
K _G , coeficientul de transfer de masă în faza gazoasă	6,09E-05	m/sec
K, coeficientul global de transfer de masă	6,00E-09	m/sec
Estimarea ratei de emisie prin primul principiu	6,00E-06	g/sec
Rata de emisie prin măsurare	4,35E-05	g/sec

Odată stabilite ratele de emisie măsurate, s-a procedat la scalarea rezultatelor pentru a estima emisiile aferente fiecărei surse de emisii din fluxul de tratare al SEAU Purolite. Acest lucru s-a realizat utilizând un set de ecuații de scalare, însoțite de ipotezele corespunzătoare prezentate mai jos:

1. **Pentru „surse difuze”** (de exemplu, deschiderile de inspecție ale unui bazin) în condiții de evaporare naturală

- $$\text{Substance concentration} \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Concentrația măsurată} \times \text{Timpul de retenție al sursei de emisie al Stației}}{\text{Timpul de retenție al bazinului pilot}}$$
- $$\text{Rata de emisie a substanței (mg/secundă)} = \text{Concentrația substanței} \times \text{Viteza aerului} \times \text{Suprafața sursei de emisie a Stației}$$

Unde viteza aerului = 0,001 m/sec recomandată de US EPA User's Guide for the AMS/EPA Regulatory ca valoare conservativă pentru viteza norului de fum din coș.

- Ipotezele sunt enumerate mai jos:
 - Rata de evaporare statică: Se presupune că rata de evaporare este constantă. Nu se ia în considerare contrapresiunea atmosferică, ceea ce înseamnă că nu există acumulare de poluanți în spațiul de vapori de sub capac — concentrațiile de vapori sunt tratate ca fiind statice.
 - Considerații privind timpul de retenție: Timpul de retenție este luat în calcul pentru a estima concentrația de poluanți din gazul de eflux.

- Constrângerea vitezei de eflux: Viteza de eflux este limitată la 0,001 m/s, în conformitate cu valoarea recomandată de EPA din SUA pentru estimarea emisiilor din sursele acoperite.
2. **Pentru „surse punctuale”** cu ventilație forțată (de exemplu, ventilație către sistemul de tratare a gazelor prin intermediul unui ventilator):

- $Concentrația\ Substanței\ \left(\frac{mg}{m^3}\right) = \frac{Concentrația\ măsurată \times Timpul\ de\ retenție\ al\ sursei\ de\ emisie\ al\ Stației}{Timpul\ de\ retenție\ al\ bazinului\ pilot}$
- $Rata\ de\ emisie\ a\ substanței\ (mg/secundă) = Concentrația\ substanței \times Debitul\ de\ ventilație$

În cazul în care debitul de ventilație este estimat pe baza capacităților de proiectare ale suflantei și a dimensiunilor conductei de ventilație.

- Ipotezele sunt enumerate mai jos:
 - Rata de evaporare statică: Se presupune că rata de evaporare este constantă. Nu se ia în considerare contrapresiunea atmosferică, ceea ce înseamnă că nu există acumulare de poluanți în spațiul de vapori de sub hota — concentrațiile de vapori sunt tratate ca fiind statice.
 - Considerarea timpului de retenție: Timpul de retenție este luat în considerare pentru a estima concentrația de poluanți din gazul de eflux.
 - Ipoteza privind concentrația la suprafață: Se presupune că concentrația la suprafața lichidului este echivalentă cu cea dintr-un „caz difuz” fără ventilație.
 - Această ipoteză este intenționat conservatoare, deoarece ventilația forțată ar dilua în mod normal concentrațiile de poluanți, rezultând valori măsurate mai mici.
 - Un studiu comparativ publicat în 2025 a constatat că tunelul aerodinamic (simulând condiții de vânt) și camera flexibilă (simulând condiții calme) susțin în continuare această ipoteză. Studiul a produs rate comparabile de emisie de COV pentru compușii solubili între cele două configurații. Acest rezultat este atribuit afinității puternice a compușilor solubili pentru apă, care face ca pelicula lichidă – și nu pelicula gazoasă – să domine procesul de transfer de masă la interfață. În consecință, viteza aerului are o influență minimă asupra ratei de evaporare a acestor compuși. Toate COV-urile prezente în influentul SEAU Purolite –

inclusiv metanolul, formaldehida și amoniacul (NH_3) – se încadrează în această categorie.

3. **Pentru „sursele de suprafață”** (adică bazinele neacoperite) în condiții de evaporare naturală, emisiile au fost estimate după cum urmează:

- *Rata de emisie a substanței* $\left(\frac{\text{mg}}{\text{sec}}\right) =$
$$\frac{\text{Rata de emisie a substanței determinată de bazinul pilot} \times \text{Timpul de retenție al sursei de emisie a Stației}}{\text{Timpul de retenție al bazinului pilot}} \times \frac{\text{Suprafața sursei de emisie a Stației}}{\text{Suprafața bazinului pilot}}$$
- Ipotezele sunt enumerate mai jos:
 - Raportul timpului de retenție pentru fiecare rezervor față de bazinul pilot
 - Raporturile dintre suprafețele fiecărui rezervor și cele ale bazinului pilot
 - Ratele de emisie specifice compușilor (g/s) pe baza setului de date măsurate din bazinul pilot, care sunt considerate a fi punctul de referință pentru funcționarea SEAU Purolite.

Estimări teoretice ale ratelor de emisie din instalația pilot

1. Proprietățile fizice ale configurației sistemului

Proprietățile fizice necesare pentru metanolul la 35 °C, care este selectat la o temperatură mai ridicată decât cea normală în scopul unei abordări precaute și conservatoare (estimări mai ridicate), și configurația sistemului utilizată în calcul sunt prezentate mai jos:

- Difuzivitatea în apă (D_w)

Coeficientul de difuzie al metanolului în apă la 20 – 25 °C este de aproximativ

$1,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Prin aplicarea corecției de temperatură (difuzivitate $\propto T$ / vâscozitate), am estimat $D_w(35^\circ\text{C}) \approx 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

- Difuzivitatea în aer (D_a):

La 25 °C, difuzia metanolului în aer este de $\sim 8,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Aerul mai cald (35 °C) crește ușor această valoare; am utilizat $D_{\text{air}}(35^\circ\text{C}) \approx 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ aplicând corecția de temperatură.

- Constanta legii lui Henry (H)

Metanolul este foarte solubil în apă. La 25 °C, constanta lui Henry este de aproximativ $2,2 \times 10^2 \text{ m/atm}$. Aceasta corespunde unui coeficient al lui Henry $H \approx 3,9 \times 10^2 \text{ m/atm}$

la 35 °C, având în vedere dependența sa de temperatură ($-\ln H/d(1/T) \approx 5200 \text{ K}$). În unități SI, aceasta este $H \approx 3,85 \text{ (mol/m}^3\text{)/Pa}$. Prin urmare, coeficientul de partiție în echilibru fără dimensiuni (concentrația în aer / concentrația în apă) este extrem de scăzut: **$H_e \approx 1 \times 10^{-4}$ la 35 °C.** (Aceasta înseamnă că, în echilibru, concentrația de metanol din aer este de numai 0,01% din concentrația sa din apă, evidențiind cât de „lipicios” este metanolul pentru apă.)

- Geometria bazinului

Instalația pilot este un container IBC cu o suprafață de 1 m × 1 m. Diametrul efectiv al acestei suprafețe este $d_e = 2\sqrt{(\text{Suprafață}/\pi)} \approx 1,13 \text{ m}$. Raportul dintre lungimea valurilor și adâncime $F/D = (1 \text{ m})/(0,6 \text{ m}) \approx 1,67$, care este foarte mic. Acest lucru indică o suprafață limitată pentru valuri, în mare parte liniștită (dezvoltare minimă a valurilor). Pentru corelațiile de transfer de masă, am tratat suprafața apei ca fiind liniștită.

- Deschidere guri de vizitare

Orificiul de aerisire are un diametru de 0,15 m → suprafață = 0,0177 m², ceea ce reprezintă doar 1,77% din suprafața lichidului. În ipoteza bazinului acoperit, acest lucru limitează drastic schimbul de gaze.

2. Coeficientul de transfer de masă în fază lichidă (K_L)

S-au utilizat corelațiile din EPA-453/R-94-080A (pentru a estima coeficientul de transfer de masă în fază lichidă):

$$K_L = 2.78 \times 10^{-6} \left(\frac{D_w}{D_{eter}} \right)^{2/3} \text{ (m/sec)}$$

unde D_w este difuzivitatea compusului în apă, iar D_{eter} este difuzivitatea unei substanțe de referință (dietil eter) în apă. Această scalare de referință ține cont de difuzivități moleculare diferite. În esență, $2,78 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ este K_L cunoscut pentru un compus cu D egal cu cel al dietil eterului.

- Difuzivitate de referință: difuzia dietil eterului în apă la 20 °C este $D_{eter} \approx 0,88 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. La temperatura ridicată de 35 °C, aceasta ar fi puțin mai mare, $1,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.
- Pentru metanol, avem $D_w (35 \text{ °C}) \approx 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Raportul $(D_w / D_{eter}) \approx 2,3 \times 10^{-9} / 1,2 \times 10^{-9} \approx 1,75$. Acum ridicăm această valoare la puterea 2/3: $(1,75)^{2/3} \approx 1,45$ pentru a fi introdusă în ecuația K_L și obținem **$K_L = 4,03 \times 10^{-6} \text{ m/sec}$** , care se aplică configurațiilor acoperite, bazinului nostru pilot și bazinului neacoperit, deoarece este determinată în principal de proprietățile lichidului.

3. Coeficientul de transfer de masă în fază gazoasă (K_G)

Pentru partea gazoasă, s-a utilizat o corelație pentru o suprafață lichidă orizontală expusă fluxului de aer, adesea atribuită lui Mackay & Matsugu (1973) sau Mackay & Yeun (1983), furnizată în EPA-453/R-94-080A. O ecuație reprezentativă este:

$$K_G = 4.82 \times 10^{-3} U_{10}^{0.78} Sc_G^{-0.67} d_e^{-0.11} \text{ (m/sec)}$$

unde:

- U_{10} = Viteza vântului la 1 (m/s).
- Sc_G = Numărul Schmidt în aer = $\mu_{aer} / (\rho_G D_a)$ (fără dimensiuni).
- d_e = Diametrul efectiv al suprafeței (m)
- ν_{aer} = Vâscozitatea cinematică a aerului (m^2 / sec)
- ρ_{aer} = Densitatea aerului (g/cm^3)
- D_{air} = Difuzivitatea aerului (cm^2 / sec)

Pentru configurația în cauză, dar cu instalația pilot deschisă fără capac:

- $U_{10} = 1,0$ m/s. (O briză ușoară)
- ν_{aer} la $35^\circ C \approx 1,6 \times 10^{-5} m^2/s$.
- $D_{air} \approx 1 \times 10^{-5} m^2/s$, și obținem $Sc_G \approx 1,6$. Astfel, $Sc_G^{-0,67} \approx (1,6)^{-0,67} \approx 0,72$.
- $d_e = 1,13$ m, deci $d_e^{-0,11} \approx 0,99$

Substituind valorile în ecuația pentru K_G , s-a obținut $K_G = 3,44 \times 10^{-3} m/s$.

Această valoare se aplică unui bazin descoperit cu dimensiuni și condiții de proces identice. În schimb, pentru configurația bazinului acoperit utilizată în instalația pilot — unde capacul restricționează fluxul de aer în vrac — singura cale de schimb de gaze este prin deschiderea gurii de vizitare, care măsoară $0,0177 m^2$ și reprezintă doar 1,77% din suprafața totală a lichidului de $1 m^2$. În aceste condiții, coeficientul de transfer de masă în fază gazoasă poate fi aproximat prin scalarea K_G proporțional cu fracția deschisă a suprafeței:

- Fracție deschisă = $0,0177 m^2 / 1,0 m^2 = 0,0177$ (1,77%).
- Deci, o estimare pentru K_G (acoperit) este $0,0177 \times K_G$ (neacoperit) = **$6,09 \times 10^{-5} m/s$**

Această reducere substanțială evidențiază cât de lent se produce schimbul de aer printr-o mică gură de aerisire, unde procesul este dominat de difuzie cu convecție minimă. În practică, limitarea este și mai pronunțată: aerul din spațiul liber al bazinului acoperit tinde

să se satureze cu vapori de metanol, ceea ce diminuează gradientul de concentrație care determină transferul de masă. Cu toate acestea, K_G scalată oferă un mijloc practic de a ține cont de suprafața limitată a guri de aerisire în cadrul coeficientului de transfer de masă.

4. Coeficientul global de transfer de masă (K)

Coeficientul global de transfer de masă, K , este influențat atât de coeficienții de transfer în fază lichidă (K_L), cât și în fază gazoasă (K_G), precum și de comportamentul de separare în echilibru al metanolului. Această relație este descrisă folosind ecuația teoriei celor două segvențe:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{H_c K_G}$$

Aici, H_c reprezintă constanta Henry fără dimensiuni (raportul de concentrație aer-apă la echilibru, $\approx 1 \times 10^{-4}$ pentru metanol la 35 °C). Înlocuind valorile în ecuație, $K_G = 6,09 \times 10^{-5}$ m/s (extrem de scăzută din cauza acoperirii, $K_L = 4,03 \times 10^{-6}$ m/s și $H_c = 1 \times 10^{-5}$, rezultă coeficientul global de transfer de masă **$K = 5,99 \times 10^{-9}$ m/s**

5. Rata de emisie din bazinul pilot

EPA-453/R-94-080A furnizează următoarea ecuație pentru estimarea ratei de emisie pe baza coeficientului global de transfer de masă:

$$E = C \times K \times A$$

unde:

- E = rata de emisie (g/sec)
- C = concentrația în apă (g/m^3) = 1000 g/m^3 pentru metanol în cazul nostru
- K = coeficientul global de transfer de masă (m/sec) = $5,99 \times 10^{-9}$ m/s
- A = suprafață (m^2) = 1 m^2

Substituind valorile obținute din secțiunea anterioară, s-a calculat rata de emisie a primului principiu ca **$E = 5,99 \times 10^{-6}$ g/sec = 0,00599 mg/sec, care este aproximativ de șapte ori mai mică decât valoarea măsurată de 0,0435 mg/sec.**