

# **NOI SOLUȚII DE IMOBILIZARE A UNOR DEȘEURI INDUSTRIALE ÎN MATRICI VITROASE**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR  
de către

**Ing. Cosmin Nicolae Vancea**

Conducător științific:	prof.univ.dr.ing. Ioan Lazău
Referenți științifici:	prof.univ.dr. ing. Adrian Volceanov
	prof.univ.dr.ing. Cornelia Păcurariu
	conf.univ.dr.ing. Titus Vlase

Ziua susținerii tezei: 22.11.2013

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |   |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Madiului al Universității „Politehnica” din Timișoara.

Teza de doctorat prezentată abordează o tematică de mare actualitate și anume elaborarea de soluții concrete, raționale, pentru valorificarea sau cel puțin imobilizarea unor deșeuri industriale în matrici vitroase. Această tematică este în deplin acord cu principiile “dezvoltării durabile” privind prevenirea și reciclarea deșeurilor, având ca obiectiv general îmbunătățirea continuă a calității vieții pentru generațiile prezente și viitoare.

Vitrificarea ca soluție de ecologizare a deșeurilor industriale prezintă o serie de avantaje date de flexibilitatea compozițională a matricii vitroase care poate încorpora un număr mare de elemente, sticla astfel obținută fiind durabilă în timp în condițiile unui volum redus de depozitare.

Unul din principalele deșeuri abordate a fost cenușa de tip fly ash provenită din industria termoelectrică, utilizată în prealabil ca material adsorbant pentru îndepărtarea unor ioni ai metalelor grele din apele reziduale. Alternativa imobilizării prin vitrificare soluționează problemele ridicate de ecologizarea acestor cenuși care, datorită ionilor adsorbiți au un caracter poluant pentru mediul înconjurător.

Alături de cenușă au fost utilizate și alte tipuri de deșeuri (sticlă de geam, ambalaj, menaj sau provenită din dezasamblarea tuburilor cinescop, nămolul provenit din faza de deferizare din procesul de potabilizare a apelor subterane, matrițe de turnare provenite din industria ceramică) cu scopul de a înlocui într-o măsură cât mai mare materiile prime clasice din industria sticlei, contribuind astfel la o mai bună conservare a resurselor naturale și la scăderea emisiilor de CO<sub>2</sub>.

Soluțiile oferite în cadrul tezei propun mai mult decât o simplă „imobilizare” a unor deșeuri în matrici vitroase în condiții termoelectrice și economice avantajoase, prezentând alternative de valorificare ca produse finite din sticlă masivă, glazuri ceramice sau sticle celulare destinate izolării termice și fonice a construcțiilor pentru care au fost realizate toate testele standardizate pentru a verifica gradul de imobilizare, respectiv cedare a elementelor potențial nocive.

### *Mulțumiri*

*Doresc să îmi exprim mulțumirile mele conducătorului de doctorat, domnul prof. dr. ing. Ioan Lazău pentru îndrumarea științifică, suportul permanent și încrederea acordată pe parcursul elaborării tezei.*

*De asemenea doresc să mulțumesc colegilor din cadrul departamentului pentru sprijinul necondiționat oferit.*

*Nu în ultimul rând mulțumesc familiei pentru răbdarea, încrederea și înțelegerea de care au dat dovadă.*

Vancea, Cosmin Nicolae

#### **Noi soluții de imobilizare a unor deșeuri industriale în matrici vitroase**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr. 8, Editura Politehnica, 2013, 242 pagini, 129 figuri, 90 tabele.

ISSN:2285-1720

ISSN-L:2285-1720

ISBN:978-606-554-735-3

Cuvinte cheie:

Imobilizarea deșeurilor, vitrificare, cenușă fly ash, stabilitate chimică, stabilitate hidrolitică, glazuri aventurin, sticlă celulară.

Rezumat,

Studiile realizate în cadrul tezei de doctorat urmăresc imobilizarea și valorificarea unei game largi de deșeuri industriale: cenușă de termocentrală, cenușă rezultată din prelucrări anterioare pentru extracția  $Al^{3+}$  și  $Fe^{3+}$  sau pentru depoluarea apelor uzate, prin adsorbție de  $Cr^{6+}$  sau  $Pb^{2+}$  (având potențial poluant major), deșeuri de sticlă de geam, ambalaj, menaj sau tuburi catodice (CRT), nămoluri bogate în  $Fe_2O_3$  rezultate în urma procesului de potabilizare a apelor subterane, deșeuri de gips din formele de turnare uzate din industria ceramică.

Determinările experimentale, concepute rațional și sistematic au urmărit elaborarea în condiții energetic avantajoase a unor sticle cu o bună stabilitate hidrolitică și chimică, respectiv o capacitate de imobilizare ridicată a elementelor potențial nocive, utilizabile în scopuri practice.



# CUPRINS

<b>INTRODUCERE.....</b>	<b>8</b>
<b>1. STRAREA VITROASĂ.....</b>	<b>11</b>
1.1. Tranziția vitroasă.....	11
1.2. Structura sticlelor .....	14
1.2.1 Teorii structurale asupra formării sticlei .....	14
1.2.2 Teorii cinetice asupra formării sticlei .....	18
1.2.2.1 Nucleația .....	18
1.2.2.2 Creșterea cristalelor.....	22
1.2.2.3 Cinetica formării sticlei .....	23
<b>2. DEȘEURILE, O PROBLEMĂ DE ACTUALITATE PERMANENTĂ .....</b>	<b>26</b>
2.1. Clasificarea deșeurilor .....	26
2.1.1. Deșeuri miniere .....	27
2.1.2. Deșeuri din industria metalurgică și energetică .....	27
2.1.3. Deșeuri de producție .....	27
2.1.4. Deșeuri din construcții .....	27
2.1.5. Deșeuri stradale.....	27
2.1.6. Deșeuri menajere.....	28
2.1.7. Deșeuri agrozootehnice.....	28
2.1.8. Deșeuri periculoase .....	28
2.1.9. Deșeuri radioactive.....	29
2.1.10. Deșeuri medicale.....	31
2.2. Situația deșeurilor în România .....	31
2.3. Cadrul legislativ al strategiei naționale de gestionare a deșeurilor .....	34
2.4. Prognoza privind generarea deșeurilor.....	37
2.5. Inertizarea deșeurilor .....	37
2.6. Sticla ca deșeu .....	39
2.6.1. Clasificarea deșeurilor de sticlă .....	39
2.6.2. Deșeuri de tip CRT .....	42
2.6.2.1. Construcția și caracteristicile tuburilor catodice.....	43
2.6.2.2. Măsuri legislative de reciclare a deșeurilor CRT .....	45
2.6.2.3. Alternative de reciclare a deșeurilor de CRT .....	45
2.7. Deșeuri provenite de la centralele termoelectrice .....	46
2.7.1. Caracteristicile deșeurilor provenite din arderea cărbunilor în termocentrale .....	49
2.7.1.1. Cenușa de tip fly ash.....	50
2.7.1.2. Cenușa de arzător .....	52
2.7.1.3. Zgura de cazan .....	54
2.7.1.4. Produse de desulfurare.....	55
2.7.2. Valorificarea deșeurilor provenite din arderea cărbunilor în termocentrale .....	56
<b>3. STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND IMOBILIZAREA UNOR DEȘEURI ÎN MATRICI VITROASE.....</b>	<b>61</b>
3.1. Sticle din cenușă de termocentrală .....	61

3.1.1. Sticle din cenușă și carbonat de sodiu.....	64
3.1.1.1. Compoziția oxidică a sticlelor din cenușă și carbonat de sodiu .....	64
3.1.1.2. Densitatea sticlelor din cenușă și carbonat de sodiu .....	65
3.1.1.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor din cenușă și carbonat de sodiu .	66
3.1.1.4. Rata de solubilizare a sticlelor din cenușă și carbonat de sodiu ....	69
3.1.2. Sticle din cenușă și acid boric .....	71
3.1.2.1. Compoziția oxidică a sticlelor din cenușă și acid boric .....	71
3.1.2.2. Densitatea sticlelor din cenușă și acid boric.....	72
3.1.2.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor din cenușă și acid boric.....	73
3.1.2.4. Rata de solubilizare a sticlelor din cenușă și acid boric.....	75
3.1.3. Sticle din cenușă și borax.....	77
3.1.3.1. Compoziția oxidică a sticlelor din cenușă și borax .....	77
3.1.3.2. Densitatea sticlelor din cenușă și borax .....	77
3.1.3.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor din cenușă și borax .....	79
3.1.3.4. Rata de solubilizare a sticlelor din cenușă și borax .....	80
3.1.4. Discuții .....	82
3.1.5. Concluzii .....	86
3.2. Imobilizarea prin vitrificarea cromului adsorbit pe cenușa de termocentrală	88
3.2.1. Sticle din deșeuri de sticlă, cenușă și carbonat de sodiu .....	89
3.2.1.1. Compoziția oxidică a sticlelor .....	89
3.2.1.2. Densitatea sticlelor .....	91
3.2.1.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor .....	93
3.2.1.4. Rata de solubilizare a sticlelor .....	94
3.2.1.5. Imobilizarea cromului în matricea vitroasă.....	96
3.2.2. Sticle din deșeuri de sticlă, cenușă și acid boric.....	98
3.2.2.1. Compoziția oxidică a sticlelor .....	98
3.2.2.2. Densitatea sticlelor .....	101
3.2.2.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor .....	102
3.2.2.4. Rata de solubilizare a sticlelor .....	104
3.2.2.5. Imobilizarea cromului în matricea vitroasă.....	106
3.2.3. Sticle din deșeuri de sticlă, cenușă și borax .....	108
3.2.3.1. Compoziția oxidică a sticlelor .....	108
3.2.3.2. Densitatea sticlelor .....	110
3.2.3.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor .....	112
3.2.3.4. Rata de solubilizare a sticlelor .....	113
3.2.3.5. Imobilizarea cromului în matricea vitroasă.....	115
3.2.3.6. Apariția efectului de aventurin în sticlă .....	117
3.2.4. Discuții .....	119
3.2.5. Concluzii .....	132
3.3. Imobilizarea prin vitrificare a plumbului adsorbit pe cenușa de termocentrală	133
3.3.1. Compoziția oxidică a sticlelor .....	133
3.3.2. Determinări spectrale UV VIS .....	136
3.3.3. Densitatea sticlelor.....	139
3.3.4. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor .....	141
3.3.5. Rata de solubilizare a sticlelor.....	143
3.3.6. Imobilizarea plumbului în matricea vitroasă.....	145

3.3.7. Discuții .....	147
3.3.8. Concluzii .....	150
3.4. Imobilizarea și valorificarea Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> din nămolul provenit rezultat la potabilizarea apelor subterane .....	152
3.4.1. Date generale despre formarea nămolului .....	152
3.4.2. Compoziția oxidică a sticlelor .....	152
3.4.3. Densitatea sticlelor .....	155
3.4.4. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor .....	157
3.4.5. Rata de solubilizare a sticlelor .....	158
3.4.6. Imobilizarea manganului și fierului în matricea vitroasă .....	159
3.4.7. Glazuri cristalizate cu Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	161
3.4.7.1 Obținere și caracterizare .....	161
3.4.7.2 Aspecte teoretice ale procesului de cristalizare .....	166
3.4.7.3 Studii cinetice asupra procesului de cristalizare a hematitului .....	168
3.4.8. Discuții .....	172
3.4.9. Concluzii .....	176
3.5. Sticle celulare .....	178
3.5.1. Sticle celulare obținute din deșeuri de sticlă și carbură de siliciu .....	179
3.5.1.1. Rețete de obținere .....	179
3.5.1.2. Analiza microscopică .....	180
3.5.1.3. Caracteristicile de compactitate a probelor .....	188
3.5.1.4. Stabilitatea hidrolitică a probelor .....	190
3.5.1.5. Stabilitatea chimică a sticlelor .....	192
3.5.1.6. Concluzii .....	194
3.5.2. Sticle celulare obținute din deșeuri de sticlă, carbură de siliciu și cenușă de tip fly ash .....	196
3.5.2.1. Rețete de obținere .....	196
3.5.2.2. Analiza microscopică .....	196
3.5.2.3. Caracteristicile de compactitate a probelor .....	200
3.5.2.4. Stabilitatea hidrolitică a probelor .....	202
3.5.2.5. Stabilitatea chimică a sticlelor .....	203
3.5.2.6. Conductivitatea termică a sticlelor .....	204
3.5.2.7. Concluzii .....	205
3.5.3. Sticle celulare obținute din deșeuri de sticlă și gips .....	207
3.5.3.1. Rețete de obținere .....	207
3.5.3.2. Analiza microscopică .....	209
3.5.3.3. Caracteristicile de compactitate a probelor .....	211
3.5.3.4. Stabilitatea hidrolitică a probelor .....	213
3.5.3.5. Stabilitatea chimică a sticlelor .....	214
3.5.3.6. Conductivitatea termică a sticlelor .....	216
3.5.3.7. Concluzii .....	217
<b>4. CONCLUZII GENERALE .....</b>	<b>219</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>226</b>

## INTRODUCERE

Sticla este un solid necristalin obținut prin subrăcirea unor topituri anorganice, organice sau metalice care prezintă fenomenul tranziției vitroase [1].

În stare naturală sticla există sub formă de obsidian, apărut în urma răcirii rapide a magmei vulcanice, tektite formate în urma impactului meteoric și fulgurite rezultate prin descărcarea fulgerelor în nisipul deșertic.

Primele utilizări ale sticlei de către om datează din paleolitic sub formă de vârfuri de săgeți, lame de cuțit pentru curățarea pieilor realizate din obsidian și bijuterii, artefacte descoperite în riftul est african dar și în Asia [2,3]. Primele sticle realizate de către om au fost accidentale, fiind asociate în general activităților metalurgice din Fenicia și Mesopotamia. În perioada târzie a epocii bronzului, în Egipt și vestul Asiei producția de sticlă se dezvoltă rapid, fapt legat și de inventarea tehnologiei suflării sticlei. Este interesant de menționat faptul că din punct de vedere compozițional sticla egipteană este foarte apropiată de cea actuală silico-calco-sodică. Obiectele de sticlă, în general colorată, serveau ca recipiente, în special pentru parfumuri și mărgelile pentru bijuterii, sticla, extrem de scumpă, fiind uneori utilizată ca monedă de schimb. Adevărata revoluție în prelucrarea sticlei este legată de Imperiul Roman când au fost realizate primele geamuri dar și prima sticlă transparentă prin decolorare cu dioxid de mangan, iar produsele elitiste din sticlă au devenit mai accesibile [4]. Declinul imperial (secolele IV – V DC) s-a resimțit și în scăderea producției și izolarea centrelor manufacturiere în Europa. Astfel, utilizarea predominantă a potasei obținute din cenușa de lemn în partea nordică a Europei și respectiv a sodiei în zona mediteraneeană a dus la apariția unor sticle diferite compozițional în cele două areale geografice [5]. Începând cu secolul XII, odată cu răspândirea curentului gotic în arhitectură, o importanță deosebită o capătă obținerea vitraliilor, produse la început în Germania și mai apoi în Veneția [6]. Aceasta, prin centrul de la Murano devine din secolul XIV capitala sticlei europene, aici apărând tehnici noi de realizare a oglinzilor, bijuteriilor și vaselor din sticlă. Atelierele din nordul Europei s-au grupat în zona pădurilor Bohemiei unde, profitând de bogăția în resurse a zonei, au creat începând cu secolul XIII o sticlă clară, cu un luciu deosebit dat de folosirea potasei, decorată prin gravare, cunoscută sub numele de „cristal de Bohemia” [7]. În 1676 George Ravenscroft descoperă posibilitatea utilizării oxidului de plumb în compoziția sticlei, fapt ce a dus la apariția sticlelor optice cu aplicații în microscopie și astronomie [8]. Secolul XIX marchează descoperirea sticlei pentru termometre și sticlăria de laborator odata cu introducerea boraxului ca materie primă pentru sticlă. Dacă până atunci lemnul a fost principalul combustibil pentru cuptoarele de topit sticla, începând cu anul 1880 cărbunele și mai apoi gazul metan au înlocuit lemnul. În această perioadă, progresele științei și ingineriei sticlei au permis înțelegerea mai bună a acestui material astfel că s-au realizat primele corelări între compoziții folosite ca materii prime și proprietățile sticlei obținute permițând astfel proiectarea unor compoziții de sticlă pentru diverse destinații [9]. Revoluția tehnologică a dus la apariția unor mașini noi, performante pentru prelucrarea sticlei, aceasta devenind un obiect de larg consum. În 1953 apar primele obiecte din plastic armat cu fibră de sticlă, destinate industriei auto [10]. În aceeași perioadă se realizează și primele lentile heliomate bazate pe sticle fotocrome. În 1970 apar primele fibre optice de sticlă destinate transportului de informație sub formă de impulsuri laser pe distanțe lungi. Marii producători de sticlă pun bazele primelor centre de colectare a buteliilor

goale în vederea reciclării în Anglia [11]. Comunitățile locale vin în sprijinul acestei idei realizând sortarea deșeurilor pe culori. În aceeași perioadă se pune și problema utilizării sticlei ca mediu de stocare pe termen lung a deșeurilor radioactive provenite de la centralele nucleare [12]. Începând cu deceniul 8 al secolului XX, sticla găsește un număr din ce în ce mai mare de utilizări neconvenționale odată cu apariția unor materiale noi, de graniță: vitroceramica [13] și bio-vitroceramica [14], sticlele calcogenidice și cele metalice.

În perioada actuală, după o recesiune resimțită și la nivelul producției de sticlă, pe plan european se înregistrează creșteri sensibile. Astfel producția de butelii cu o capacitate la nivelul anului 2005 de 20,72 milioane de tone, după o scădere la 19,37 milioane tone în 2009 a înregistrat o revenire la 19,90 milioane tone în 2010 [15]. Producția de sticlă float la nivel global în 2010 a fost de 56 milioane tone, în creștere cu 4% față de 2009. Din aceasta circa 3,7 milioane de tone din sticla float este destinată industriei auto și 1,5 milioane tone aplicațiilor tehnice, cu precădere cele legate de valorificarea energiei solare. Din producția mondială de sticlă China, Europa și America de Nord dețin cca 75% din piață [16].

Din punct de vedere al ecologizării deșeurilor, sticla este un material 100% reciclabil folosirea sticlei reciclate măcinată pentru obținerea sticlei având o serie de avantaje:

- conservarea resurselor naturale prin reducerea necesarului de materii prime necesare. Se consideră că o tonă de deșeu de sticlă măcinată duce la o economie de aceeași cantitate de materii prime;
- scăderea cantității de energie necesară topirii, cioburile acționând ca fondant în amestecul de materii prime;
- scăderea emisiilor de dioxid de carbon, fiecare tonă de sticlă reciclată diminuând emisiile cu cca. 500 kg [17];
- scăderea volumului total de deșeri menajere din deponeele municipale. [18].

Cantitativ, deșeurile de sticlă de ambalaj reprezintă 4,6% din totalul de 250 milioane tone deșeri municipale solide la nivelul anului 2010 [19], având o rată medie de reciclare de cca 67%, din care Belgia reciclează 96% iar Grecia 15% (butelii din sticlă) [20]. Deșeurile de sticlă plană provin în special din demolarea cladirilor (cca. 1,2 milioane tone), parbrize (270 mii tone) și aparatură casnică reciclată. Un domeniu relativ nou este cel al reciclării sticlei cu aplicații în electronică și în special al tuburilor catodice (CRT). La nivelul anului 2007, rata medie de reciclare a televizoarelor vechi era de doar 18%, aceste deșeri fiind considerate periculoase din cauza conținutului ridicat de plumb. Reciclarea sticlei din tuburile cinescop (reprezentând 85% din masa televizorului sau monitorului) reprezintă deci o prioritate pentru acest tip de deșeu. [21].

Ținând cont de problemele ridicate de stocarea și ecologizarea unor cantități tot mai mari de deșeri toxice și periculoase generate în fiecare an, se impune valorificarea sau cel puțin inertizarea acestora prin tehnologii adecvate. Dacă pentru deșeurile cu conținut preponderent organic, principalele metode de procesare sunt incinerarea și co-incinerarea, pentru cele cu conținut preponderent anorganic metodele folosite sunt cimentarea, bituminizarea și vitrificarea. Vitrificarea este aplicabilă unui număr mare de deșeri periculoase, fiind singura metodă acceptă la ora actuală pentru imobilizarea deșeurilor cu radioactivitate ridicată. Principalele avantaje ale vitrificării sunt date de flexibilitatea compozițională a matricii vitroase care poate încorpora un număr mare de elemente, sticla astfel obținută fiind durabilă în timp în condițiile unui volum redus de depozitare.

Elaborarea unor soluții raționale de imobilizare a unor deșeuri industriale în matrici vitroase presupune în egală măsură o bună înțelegere a particularităților stării vitroase cât și cunoașterea amănunțită a modului de generare și a caracteristicilor specifice a poluantului ce urmează a fi inertizat prin vitrificare.

Scopul prezentului studiu este stabilirea parametrilor optimi, compoziționali și tehnologici de imobilizare a unor cenuși de tip fly ash provenite din industria energetică, care, în prealabil au fost utilizate ca materiale adsorbante pentru îndepărtarea unor ioni ai metalelor grele din apele reziduale. Această tematică prezintă interes prin prisma soluționării problemelor ridicate de ecologizarea acestor cenuși care, datorită ionilor adsorbiți au un caracter periculos pentru mediul înconjurător.

Caracterul de noutate al temei propuse constă pe de-o parte într-un studiu sistematic al domeniului compozițional în care aceste cenuși pot fi vitrificate în condiții economic avantajoase, împreună cu alte tipuri de deșeuri (de sticlă de geam, ambalaj, menaj sau provenită din dezasamblarea tuburilor cinescop, nămolul provenit din faza de deferizare din procesul de potabilizare a apelor subterane, matrițe de turnare provenite din industria ceramică) și, pe de altă parte în furnizarea de soluții pentru valorificarea sticlelor rezultate în urma procesului de inertizare a acestor deșeuri ca produse de sticlă masivă, glazuri ceramice și sticle celulare destinate izolării termice și fonice a construcțiilor.

Sticlele astfel obținute au fost caracterizate exhaustiv pentru a putea estima capacitatea de imobilizare a deșeurilor, fiind determinate stabilitățile chimice, hidrolitice și gradul de reținere al ionilor cu potențial ecologic periculos în matricea vitroasă, urmărind stabilirea unor corelații între compoziția, structura și proprietățile acesteia. Au fost studiate proprietățile de interes practic ale produselor finite obținute, realizându-se un studiu cinetic al procesului de cristalizare al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în glazurile aventurin realizate folosind nămolul de la deferizare și respectiv un studiu comparativ al capacității termoizolante al sticlelor celulare obținute comparativ cu cele produse industrial.

Determinările de laborator au fost realizate plecând de la deșeuri generate în mod constant de industrie sau de comunitățile umane, caracterizarea sticlelor obținute realizându-se în condițiile impuse de standardele curente.

# 1. STRAREA VITROASĂ

De-a lungul timpului au fost emise mai multe definiții pentru sticlă, începând cu cea conform căreia aceasta este un material anorganic necristalin obținut prin răcirea unei topituri (ASTM (C-162-92)). Deși adecvată pentru majoritatea sticlelor industriale, această definiție era inexactă pentru sticlele organice și cele metalice și, deasemenea, nu includea metodele alternative de sinteză cum ar fi sol-gel, CVD (depunerea chimică din vapori) etc. Definiția ulterioară propusă de Doremus [22] considera sticlele ca fiind materiale solide necristaline, amorfe. Această definiție este prea largă, deoarece include și alte materiale, tot necristaline, dar având cu totul alte proprietăți (siliciul amorf, peliculele oxidice, gelurile etc.). Pentru a delimita mai bine domeniul ocupat de sticle, Tamman a introdus noțiunea de „stare vitroasă a materiei” [23], delimitând astfel sticlele de celelalte materiale solide amorfe. La ora actuală sticla este definită ca fiind un solid fără ordine atomică la distanță care prezintă „fenomenul tranziției vitroase”, indiferent de originea și modul de obținere [24].

## 1.1. Tranziția vitroasă

Cunoașterea structurii unui material este esențială pentru înțelegerea proprietăților sale. Pentru cele mai multe clase de substanțe solide aceste cunoștințe există, fiind astfel bine stabilită legătura între structura la nivel atomic și proprietățile macroscopice ale acestora. Cunoașterea structurii sticlelor prezintă încă lacune datorate particularităților legate de formarea matricii vitroase. În cazul lichidelor, aceste dificultăți în caracterizarea structurilor cresc datorită agitației termice a particulelor constituente. Periodicitatea de translație simplifică mult înțelegerea structurii solidului cristalin. Sticlele prezintă o structură aperiodică și, la un anumit nivel sunt izotrope astfel că informațiile furnizate de simetrie în urma analizelor structurale sunt pierdute.

Sticla a fost definită ca fiind solidul necristalin obținut prin subrăcirea unei topituri. Plecând de la o topitură aflată la o temperatură superioară temperaturii liquidus  $T_L$ , aflată în stare de echilibru termodinamic, pentru solidificare pot fi urmate două trasee diferite:

- prin răcire lentă la atingerea temperaturii  $T_L$  are loc cristalizarea – transformare termodinamică de ordinul I – caracterizată prin apariția nucleelor de cristalizare și extinderea interfețelor cristal-lichid, evidențiată prin variații discontinue ale entalpiei și volumului liber (fig. 1.1);
- prin răcire rapidă sub  $T_L$  când lichidul subrăcit se află într-o stare de echilibru termodinamic metastabil. Entalpia și respectiv volumul liber scad continuu, parcurgând domeniul tranziției vitroase când creșterea continuă a vâscozității împiedică ordonarea particulelor constituente. Temperatura  $T_g$  – temperatura tranziției vitroase – este în general privită ca punctul geometric de intersecție al tangențelor extrapolate la starea de sticlă și respectiv cea metastabilă (fig. 1.1).

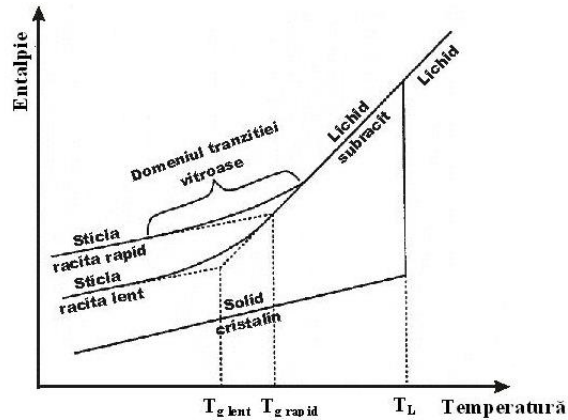


Fig. 1.1. Efectul temperaturii asupra entalpiei unei topituri vitrogene [26].

Temperatura la care variația entalpiei nu mai corespunde curbei de echilibru este controlată de vâscozitatea topituri astfel că, folosind o viteză de răcire mai mică, entalpia sistemului va urmări o curbă de echilibru corespunzătoare unei temperaturi mai joase. Domeniul tranziției vitroase se va deplasa astfel spre temperaturi mai joase, sticla obținută astfel având o entalpie inferioară celei corespunzătoare unei viteze de răcire mai mari, structura celor două matrici vitroase fiind diferită.

Deși trecerea din starea de lichid subrăcit în cea de sticlă se petrece pe un domeniu de temperatură, s-a definit temperatura fictivă ca mijloc de a caracteriza istoria termică a sticlei ca fiind punctul de intersecție al tangențelor extrapolate la starea vitroasă și respectiv cea metastabilă. Structura sticlei se consideră a fi aceea corespunzătoare lichidului aflat la temperatura fictivă. Deși acest concept nu este pe deplin satisfăcător pentru caracterizarea istoriei termice a sticlelor, el permite observarea efectului vitezei de răcire asupra structurii și proprietăților sticlei [25, 26].

Așa cum s-a arătat anterior, tranziția vitroasă se petrece pe un interval de temperatură. Uzual, acest fenomen este caracterizat printr-o mărime numită temperatura transformării vitroase sau temperatura tranziției vitroase  $T_g$  [27, 28, 29, 30]. Pentru măsurarea acesteia se folosesc două metode: analiza termică diferențială (figura 1.2) și dilatarea termică (figura 1.3).



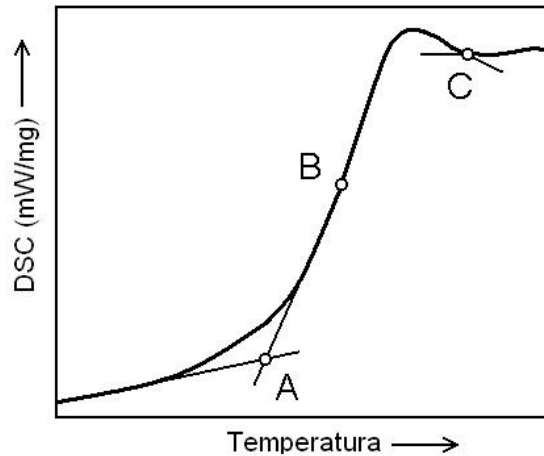


Fig. 1.2. Puncte folosite pentru determinarea  $T_g$  folosind analiza termică diferențială.

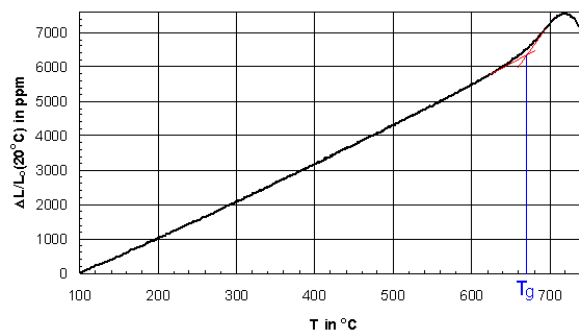


Fig. 1.3. Determinarea dilatometrică a  $T_g$ .

Valorile măsurate pentru  $T_g$  prin cele două metode, deși apropiate nu vor fi identice. Doar pentru metoda ATD există 3 puncte folosite de diverși cercetători pentru a măsura temperatura tranziției vitroase, cel mai des folosit (în 70% din articole) fiind punctul A [31, 32]. Valoarea măsurată, afectată atât de metoda de măsură utilizată cât și de viteza de încălzire folosită pentru fiecare metodă, nu reprezintă o proprietate fizică reală a sticlei. Valoarea temperaturii transformării vitroase este însă un parametru util în aprecierea temperaturii la care are loc tranziția între lichidul subrăcit și sticlă sau, invers, temperatura la care solidul vitros începe să manifeste proprietăți vâsco-elastice.

## 1.2. Structura sticlelor

Primele sticle cunoscute și apoi realizate de către om au avut drept constituent principal dioxidul de siliciu, existând la începutul secolului XX un număr extrem de mic de sticle nesilicaticice. De aceea, primele teorii destinate să răspundă întrebării – care materiale pot forma sticle? – s-au bazat pe cunoștințele existente la acea dată asupra topiturilor silicaticice și a structurii silicaților cristalini. Aceste teorii, cunoscute ca “Teoriile structurale asupra formării sticlei” plecau de la presupunerea că anumite proprietăți unice ale topiturilor unor anumite materiale sunt răspunzătoare de formarea sticlei, absența acestor proprietăți împiedicând obținerea acestora din altele. Perioada actuală recunoaște existența unui număr mare de sticle nesilicaticice, neoxidice, polimerice sau metalice. Se admite că sticla poate fi obținută din orice material, teoriile actuale răspunzând la întrebarea – care sunt condițiile ca dintr-un material să poată fi obținută sticlă? -. Ideea controlului riguros al cineticii procesului de obținere al sticlei a dat naștere „Teoriei cinetice asupra formării sticlei” [24].

### 1.2.1 Teorii structurale asupra formării sticlei

Prima dintre teoriile structurale i-a aparținut lui Goldschmidt [33] care a plecat de la observația ca un oxid  $A_mO_n$  formează sticlă atunci când raportul razelor cationului și respectiv anionului  $O^{2-}$  considerați sfere rigide, sunt :

$$\frac{R_A}{R_O} \cong 0.2 - 0.4 \quad (1.1)$$

Domeniul de variație al acestui raport corespunde geometric unei anturări tetraedrice a cationului de patru anioni  $O^{2-}$ , ceea ce a stat la baza teoriei autorului conform căreia doar topiturile unor oxizi având coordonări tetraedrice ale cationilor constituenți pot genera sticle. Această teorie, pur empirică nu avansează nici o explicație de ce doar structurile tetraedrice sunt favorabile formării sticlei.

În anul 1932 Zachariasen a publicat viziunea sa asupra condițiilor pe care un oxid  $A_mO_n$  trebuie să le îndeplinească pentru a forma sticlă, plecând de la ideile lui Goldschmidt [34]. Plecând de la observația că proprietățile mecanice (modulul de elasticitate) ale sticlelor și respectiv ale compușilor cristalini cu aceeași compoziție sunt similare autorul a tras concluzia că atomii în cei doi compuși (vitroși și cristalini) sunt legați prin aceleași forțe. Zachariasen a propus o teorie structurală cunoscută ca “Teoria rețelelor aleatoare” (Random Network Theory), în care punea pentru prima dată problema unei rețele vitroase continue, aleatoare, alcătuită din aceleași unități structurale ca și cristalul cu aceeași compoziție (fig. 1.4) .

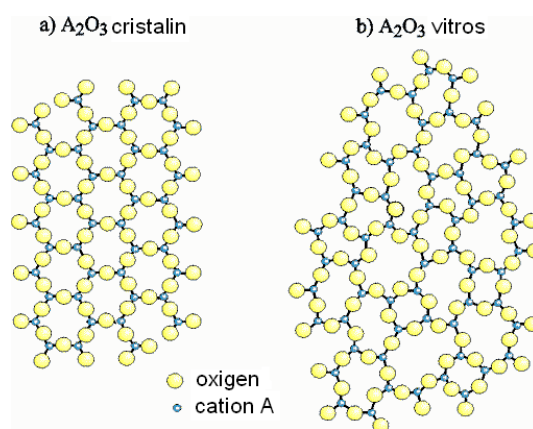


Fig. 1.4. Reprezentare schematică a structurii unui compus  $A_2O_3$  cristalin și respectiv vitros [35]

Deși bazate pe aceleași unități structurale, structura sticlelor diferă de cea a cristalelor prin modul de aranjare a poliedrilor, care pot forma rețele tridimensionale continue, lipsite de periodicitate. Zachariasen a stabilit un număr de patru postulate necesare pentru ca un compus  $A_mO_n$  să formeze sticlă:

1. anionul de  $O^{2-}$  este legat de cel mult doi cationi învecinați din rețea;
2. cifra de coordinare a cationului este mică: 3 sau 4;
3. poliedrii de coordinație se leagă doar prin vârfuri, nu prin muchii sau fețe;
4. pentru a forma structuri tridimensionale, legarea poliedrilor învecinați se realizează prin cel puțin trei colțuri.

Nerespectarea unuia dintre postulate nu implică neapărat imposibilitatea de a forma sticlă ci doar faptul că, din punct de vedere energetic, probabilitatea este mai redusă. Aceste postulate stau la baza clasificării oxizilor în trei grupe prin prisma rolului jucat în formarea rețelei vitroase:

- a. oxizii formatori de rețea (vitrogeni), în care cationul, având rază ionică mică și coordinare joasă formând legături parțial covalente, corespunde postulatelor de mai sus. Acești oxizi de tip  $AO_2$  ( $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ),  $A_2O_3$  ( $B_2O_3$ ) și  $A_2O_5$  ( $P_2O_5$ ) pot forma singuri sticlă prin răcirea topiturilor;
- b. oxizii modificatori, compuși cu legături predominant ionice și cifre de coordinare mari care încalcă postulatele anterioare. Acești oxizi de tip  $A_2O$  (oxizii alcalini),  $AO$  (oxizii metalelor alcalino-pământoase) etc nu pot forma sticlă prin răcirea topiturilor corespunzătoare. Introduși într-o topitură a unui oxid vitrogen, la răcire ei provoacă modificări esențiale ale structurii matricii vitroase;
- c. oxizi intermediari, în general de tip  $A_2O_3$  ( $Al_2O_3$ ) pentru care în anumite condiții ionul de  $Al^{3+}$  adoptă o coordinare octaedrică, caz în care se comportă ca un modificador tipic, în timp ce, în alte situații, poate avea coordinare tetraedrică devenind un formator de rețea (cazul sticlelor alumino-silicatic).

Criticile aduse teoriei lui Zachariasen au plecat de la imposibilitatea de a anticipa caracterul vitrogen al unor oxizi ca  $P_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  și  $Ta_2O_5$ . Acești oxizi, având o coordinare octaedrică a cationilor corespunzători, nu pot forma singuri sticlă însă, cu toții se comportă ca niște veritabili formatori atunci când în compoziția sticlei se adaugă cantități reduse de oxizi modificatori cu rol de stabilizare a structurii, bazate pe octaedrii. Cel mai important neajuns al teoriei propuse de Zachariasen era însă legat de limitările la compușii oxidici în condițiile în

care apăruseră deja sticle neoxidice (calcogenidice, fluorurate) și respectiv metalice pentru care nu exista un suport teoretic adecvat.

Teoria propusă de Zachariasen a fost ulterior dezvoltată de către Cooper [36, 37] care a stabilit că primele două postulate sunt suficiente pentru explicarea formării unei structuri vitroase. O lucrare ulterioară a lui Gupta și Cooper [38] a creat un suport matematic teoriei lui Zachariasen postulând o condiție generală pentru existența unei rețele infinite dezordonate topologic. Teoria Gupta-Cooper nu este limitată la trei dimensiuni ci derivă dintr-un spațiu  $n$  dimensional în care unitățile structurale poliedrice tridimensionale sunt extinse la politopi multidimensionali [39].

Un mod de abordare diferit asupra structurii sticlelor a fost cel al lui Phillips [40], bazat pe suportul matematic Phillips-Thorpe [41]. Acest model, creat pentru sticlele neoxidice covalente, calcogenidice, se bazează pe conectivitatea atomilor individuali din matricea vitroasă. Capacitatea de a forma sticlă a unei substanțe poate fi determinată, conform autorilor, comparând numărul gradelor de libertate atomică cu numărul limitărilor impuse de câmpurile de forță interatomice. În spațiul tridimensional, fiecare atom posedă trei grade de libertate de translație care dispar odată cu stabilirea unor legături rigide cu alți atomi. Atunci când numărul limitărilor este mai mic decât cel al gradelor de libertate, rețeaua este considerată flexibilă, situația inversă fiind caracteristică rețelelor tensionate. În prima situație particulele constituente se pot rearanja cu ușurință într-o configurație cristalină energetic favorabilă în timp ce surplusul energetic datorat tensionării rețelei formate în cel de-al doilea caz este eliminat din sistem cu reordonarea particulelor într-o structură cristalină. Teoria Phillips-Thorpe postulează că situația conformațională (topologică) optimă pentru formarea sticlei este atunci când, pentru un sistem dat, numărul gradelor de libertate este egal cu cel al constrângerilor (limitărilor), fapt confirmat de studii ulterioare [42, 43, 44, 45, 46]. Considerând numărul mediu de coordinare al atomilor unui sistem:

$$r = \sum_{i=1}^n x_i \cdot r_i \quad (1.2)$$

unde  $x_i$  și  $r_i$  reprezintă fracția molară și respectiv numărul de coordinare al speciei  $i$ , teoria Phillips-Thorpe consideră că:

- $r < 2.4$  corespunde situației unei rețele flexibile;
- $r > 2.4$  corespunde situației unei rețele rigide tensionate;
- $r = 2.4$  corespunde situației optime pentru formarea unei rețele vitroase.

Teoria Phillips-Thorpe, concepută inițial pentru sticlele calcogenidice a fost ulterior extinsă la sticlele oxidice [47, 48] și respectiv cele metalice [49].

Teoriile ulterioare celei propuse de Zachariasen au în vedere natura legăturii chimice din material. Smekal a susținut ideea că, pentru ca o substanță să formeze sticlă este necesar ca legăturile chimice să aibă un caracter intermediar între cel pur ionic și cel pur covalent [24]. În timp ce primele, specifice metalelor sunt lipsite de directivitate împiedicând formarea structurilor spațiale, cele covalente, caracterizate prin distanțe și unghiuri de legătura precise, nu permit formarea unor structuri aperiodice. Substanțele vitrogene pot fi:

- materiale anorganice în care legăturile chimice sunt parțial ionice parțial covalente (cazul  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ),
- materiale anorganice (S, Se) sau organice în care se formează structuri tip lanț pe baza unor legături covalente, între lanțuri existând legături tip van der Waals [50].

Stanworth (1952) a continuat ideile lui Smekal pe baza corelației între electronegativitatea cationilor în raport cu oxigenul și tendința acestora de a forma sticlă [26]. Astfel, cationii care formează legături al căror caracter ionic este de cca. 50% aparțin formatorilor de rețea. Creșterea caracterului ionic al legăturii metal-oxigen face ca respectivii compuși să nu poată forma singuri sticlă dar pot înlocui parțial ionii formatorilor tipici în structura vitroasă, alcătuind grupa oxizilor intermediari. Atunci când caracterul ionic al legăturii este preponderent, compușii nu pot forma sticlă, ei provocând alterări ale structurii matricii vitroase atunci când sunt adaugați alături de oxizii formatori, fiind cunoscuți ca oxizi modificatori.

Dietzel (1942) a propus introducerea noțiunii de intensitate a câmpului pentru a caracteriza efectul unui cation în raport cu anionul  $O^{2-}$ , plecând de la expresia forței de interacțiune coulombiană A-O dintr-un oxid de tip  $A_mO_n$ :

$$F = \frac{(z_A e)(z_O e)}{(r_A + r_O)^2} \quad (1.3)$$

Notând cu  $a = (r_A + r_O)$  și ținând cont că pentru oxizi  $Z_O = -2$ , s-a definit intensitatea câmpului cationic ca fiind:

$$I_A = \frac{Z_A}{a^2} \quad (1.4)$$

Clasificarea oxizilor în raport cu tendința de formare a sticlei propusă de Dietzel pe baza acestui criteriu era:

- oxizi formatori, pentru care  $I_A \geq 1.3$ ;
- oxizi modificatori pentru care  $I_A < 0.4$ ;
- oxizi intermediari pentru care  $I_A = [0.4-1.3]$ .

Deși un pas înainte în înțelegerea factorilor care stau la baza caracterului vitrogen al unui oxid, teoria propusă de Dietzel este inaplicabilă pentru substanțele în care legăturile chimice nu au caracter ionic.

Sun (1947) a propus criteriul tăriei legăturii chimice ca parametru de anticipare a tendinței unui oxid de a forma sticlă [51]. Tăria de legătură, definită ca energia  $E_d$  necesară disocierii unui oxid  $A_mO_n$  în atomii componenți în fază gazoasă raportată la numărul de legături cation-oxigen din poliedrul de coordinație:



$$E = \frac{E_d}{NC} \quad (1.6)$$

Clasificarea oxizilor în raport cu tendința de formare a sticlei propusă de Sun pe baza energiei de disociere era:

- a. oxizi formatori, pentru care  $E > 80kcal / legatura$
- b. oxizi modificatori pentru care  $E < 60kcal / legatura$
- c. oxizi intermediari pentru care  $E = (60-80)kcal / legatura$

Datele furnizate de acest model concordă cu observațiile experimentale asupra comportării topiturilor oxidice. Astfel, oxizii cu energii de legătură ridicate generează topituri vâscoase în care reordonarea necesară cristalizării în timpul răcirii este îngreunată, fiind astfel buni formatori de sticlă. Oxizii având energii de legătură joase, având topituri fluide manifestă o preferință în reordonarea cristalină la răcire. Cu toate aceste avantaje teoria lui Sun nu furnizează explicații asupra cineticii procesului de formare a sticlei.

Rawson (1967) a sesizat importanța temperaturii în procesul vitrificării, ignorată de modelul propus de Sun [52]. Autorul a stipulat că, pentru o anumită energie de legătură între două particule ale unei substanțe, capacitatea de formare

a sticlei crește cu scăderea temperaturii de topire a acesteia. Această abordare explică caracterul vitrogen al oxidului de bor pentru sistemele unare și extinsă la sistemele multicomponent explică efectul temperaturii liquidus conform căruia tendința de formare a sticlei este maximă în vecinătatea eutecticelor. Cuantificarea acestei teorii, realizată de Minaev [53] sub forma criteriului Sun-Rawson-Minaev:

$$SRM = \frac{E_c}{T_{liq}} = \frac{\left(\frac{E_{av}}{2}\right)K_{av}}{T_{liq}} \quad (1.7)$$

unde:  $E_c$  reprezintă energia legăturii ionice sau covalente;

$E_{av}$  energia medie a legăturilor chimice;

$K_{av}$  valența medie (numărul mediu de legături per atom);

$T_{liq}$  temperatura liquidus.

Această abordare are o bună aplicabilitate în domeniul sticlelor calcogenidice însă, ca și toate teoriile anterior menționate, ține cont doar de aspectele fizico-chimice și energetice și nu include aspectele cinetice implicate în procesul de formare a sticlei.

### 1.2.2 Teorii cinetice asupra formării sticlei

Spre deosebire de teoriile structurale care descriu formarea sticlei în detaliu dar sunt limitate la anumite materiale, teoriile cinetice se aplică pentru cea mai mare parte a sticlelor cunoscute și au în vedere faptul că atât formarea sticlei cât și cristalizarea ca procese ce pot avea loc la răcirea topiturilor sunt guvernate de factori cinetici. Prin prisma acestor teorii orice compus chimic poate fi transformat în sticlă dacă este răcit cu o viteză suficient de mare astfel încât să nu existe timpul necesar rearanjării structurale în tipare periodice caracteristice structurii cristaline.

#### 1.2.2.1 Nucleația

Termenul cristalizare cuprinde două procese distincte: nucleația și creșterea cristalelor. Cristalizarea implică prezența unor nuclee pe care se realizează dezvoltarea ulterioară a cristalelor [35]. Nucleația poate fi omogenă, atunci când are loc spontan și aleator în masa topiturii, condiția necesară fiind ca toate elementele fazei inițiale să fie structural, chimic și energetic identice și respectiv heterogenă atunci când formarea nucleelor are loc pe o suprafață pre-existentă dată de impurități, imperfecțiuni structurale sau pereții creuzetului. Rolul acestui substrat pe care are loc nucleația este acela de a reduce bariera energetică generată de energia superficială.

Determinarea experimentală a concentrației nucleelor, extrem de complexă, se face printr-un tratament termic izoterm la temperatura de nucleație, urmat de o răcire rapidă cu rol de a îngheța nucleele astfel formate și apoi o reîncălzire la o temperatură la care nucleele pot crește până la o dimensiune detectabilă prin analiză RX [24]. Viteza de nucleație  $I$  reprezentând numărul de nuclee din unitatea de volum formați în unitatea de timp, este calculată prin împărțirea concentrației nucleelor din volumul de material considerat la durata tratamentului izoterm, la temperatura de nucleație. Deoarece este improbabil ca concentrația nucleelor să rămână constantă în timpul tratamentelor termice, această metodă experimentală este afectată de erori.

Formarea unui nucleu de cristalizare este afectată de două limitări: bariera termodinamică, legată de modificările energiei libere asociate nucleației și respectiv bariera cinetică asociată deplasării și rearanjării masei necesare creșterii unei particule cristaline ordonate dintr-un lichid caracterizat prin dezordine structurală. Procesul global este descris de relația [24]:

$$I = A \exp \left[ - \frac{W^* + \Delta G_D}{kT} \right] \quad (1.8)$$

unde: A – constantă;

$W^*$  și  $\Delta G_D$  - barierele energetice termodinamică și respectiv cinetică;

k- constanta Boltzmann;

T – temperatura.

În acest caz  $W^*$  reprezintă energia necesară stabilizării unui nucleu cu dimensiunea critică, în care procesul de creștere devine predominant în detrimentul redizolvării în topitură. Factorul pre-exponențial A este definit prin:

$$A = 2n_v V^{\frac{1}{3}} \frac{kT}{h} \left( \frac{\gamma}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

unde: n – numărul de unități cristaline din unitatea de volum a topitului;

V – volumul acestor unități

$\gamma$  - energia liberă a interfeței cristal topitură;

h – constanta lui Plank.

Factorul pre-exponențial A poate fi considerat constant în domeniul de temperatură în care are loc nucleația, expresia putând fi simplificată sub forma:

$$A = n_v \frac{kT}{h} \quad (1.10)$$

Formarea unui nucleu implică două schimbări ale energiei unui sistem. Prima, asociată reordonării cristaline, va determina scăderea energiei libere odată cu trecerea de la topitură, cu energie liberă mare, la faza cristalină de energie inferioară. Această scădere a energiei libere este compensată de creșterea energiei interfaciale datorate formării de noi interfețe în timpul nucleației. Variația netă de energie W pentru o sferă de rază r este dată de relația:

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.11)$$

unde primul termen reprezintă variația energiei libere de volum iar al doilea termen caracterizează variația energiei superficiale. Cum  $\Delta G_V < 0$  la temperaturi mai mici decât temperatura de topire  $T_L$ , cei doi termeni au semne opuse. În faza incipientă a nucleației, la valori mici ale razei nucleului r, energia superficială va fi dominantă. Odată cu creșterea dimensiunii nucleului,  $\Delta G_V$  crește, provocând destabilizarea acestuia. Odată cu depășirea acestui domeniu de instabilitate, creșterea razei nucleului va face ca primul termen din relația 1.11 să îl depășească pe al doilea iar energia globală W să scadă, favorizând procesul de stabilizare. Prin derivarea în raport cu raza a relației 1.11 și egalarea cu 0:

$$\frac{dW}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \gamma = 0 \quad (1.12)$$

Se poate calcula raza critică  $r^*$  de la care un nucleu devine stabil:

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \quad (1.13)$$

Înlocuind această valoare în relația 1.11, energia necesară stabilizării unui nucleu  $W^*$  va fi:

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (1.14)$$

Exprimând variația energiei libere molare și nu per unitatea de volum, substituind:

$$\Delta G = V_m \Delta G_V \quad (1.15)$$

relația 1.14 devine:

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^3}{3\Delta G^2} \quad (1.16)$$

unde:  $V_m$  – volumul molar al fazei care cristalizează;

$\Delta G$  - variația energiei libere per mol la cristalizare.

Exprimând valorile  $\Delta G_V$  și  $\Delta G$  în funcție de energia necesară topirii  $\Delta H_f$ , se poate scrie:

$$\Delta G = -\frac{\Delta H_f (T_m - T)}{T_m} \quad (1.17)$$

sau:

$$\Delta G_V = -\frac{\Delta H_f (T_m - T)}{V_m T_m} \quad (1.18)$$

unde  $T_m$  – temperatura de topire.

Deoarece aceste relații sunt aplicabile pentru subrăciri reduse, valoarea  $(T_m - T)$  este redusă și erorile generate sunt mici, crescând odată cu creșterea gradului de subrăcire.

Bariera cinetică care se opune nucleației  $\Delta G_D$  depinde de procesul de difuzie conform relației:

$$D = \frac{kT\lambda^2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \quad (1.19)$$

unde:  $D$  – coeficientul de difuzie;

$\lambda$  – distanța de salt.

Conform relației Stokes – Einstein, coeficientului de difuzie depinde de vâscozitatea topiturii conform relației:

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (1.20)$$

Substituind relațiile 1.19 și 1.20 în ecuația 1.8 se poate scrie:

$$I = \frac{Ah}{3\pi\lambda^3\eta} \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right) \quad (1.21)$$

De unde, prin înlocuirea factorului pre-exponențial din relația 1.10, ecuația 1.21 devine:

$$I = \frac{n_V kT}{3\pi\lambda^3\eta} \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right) \quad (1.22)$$

Toate relațiile anterioare sunt valabile în cazul nucleației omogene. În cazul nucleației heterogene, relația 1.22 devine:



$$I_{het} = \frac{n_s k T}{3\pi\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{W_{het}^* + \Delta G_D}{kT}\right) \quad (1.23)$$

unde  $n_s$  – numărul unităților structurale din topitură aflate în contact cu substratul per unitatea de suprafață.

Expresiile anterioare sunt utile pentru stabilirea formei curbei de nucleație  $I$  în funcție de temperatură. Cum în majoritatea cazurilor sticla se formează prin răcirea topiturilor aflate inițial la temperaturi superioare temperaturii de topire  $T_m$ , efectul temperaturii asupra vitezei de nucleație, ilustrat în figura 1.5, este de obicei discutat la răcire.

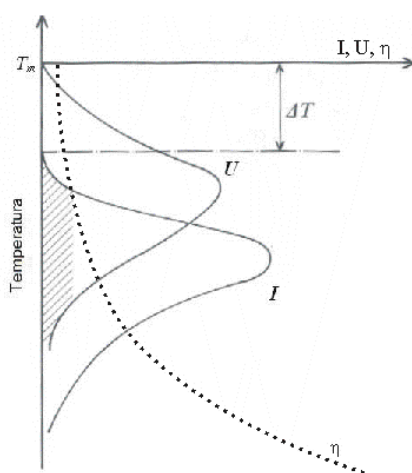


Fig. 1.5. Efectul temperaturii asupra vitezelor de nucleație ( $I$ ) și creșterea a cristalelor ( $U$ ) pentru o sticla formată prin subrăcirea topiturii

La temperaturi mai mari decât  $T_m$  nu se manifestă tendința de formare a unor nuclee. Odată cu scăderea temperaturii sub cea de topire, modificările energiei libere a sistemului duc la apariția unor nuclee stabile. Cum în imediata vecinătate a  $T_m$  valorile  $\Delta G_V$  sunt foarte mici și deci raza critică a nucleelor, conform relației 1.13 este foarte mare. Cum probabilitatea existenței unor astfel de nuclee este redusă, topitura este considerată a nu conține nuclee de cristalizare în acest domeniu de temperatură. Scăderea în continuare a temperaturii duce la creșterea  $\Delta G_V$  și scăderea razei critice până când aceasta va atinge dimensiuni atât de mici (câteva zecimi de nanometru) încât probabilitatea de apariție a unor nuclee cu raze mai mari decât cea critică devine semnificativă, nucleii formându-se astfel în cantități importante. Existența unui domeniu de temperatură în care raza critică a nucleelor scade până în punctul în care aceștia pot exista în cantități detectabile în topitură justifică existența regiunii metastabile prezentate în figura 1.5. Odată ce temperatura scade sub limita inferioară a acestei zone, bariera termodinamică scade cu scăderea temperaturii, ducând la intensificarea nucleației. Dacă vâscozitatea topiturii este redusă și bariera cinetică va fi redusă astfel că viteza de nucleație crește rapid cu scăderea temperaturii odată cu creșterea  $\Delta G_V$  conform relațiilor 1.17 și 1.18. În același sens crește însă și vâscozitatea topiturii și deci și bariera cinetică

## 22 Starea vitroasă - 1

cea ce face ca, la un moment dat, viteza de nucleație scade până la 0. Rezultatul acestui mod de variație antagonic al celor doi factori, termodinamic și cinetic, asupra vitezei de nucleație, odată cu scăderea temperaturii, justifică existența maximului pe curba de variație:  $I = f(T)$ .

### 1.2.2.2 Creșterea cristalelor

Pe baza unui model similar cu cel prezentat pentru nucleație, relația generală de definire a vitezei de creștere  $U$  poate fi scrisă ca:

$$U = a_i v \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \left[1 - \exp\frac{\Delta G}{kT}\right] \quad (1.24)$$

unde:  $a_i$  – distanța interatomică;  
 $v$  - frecvența de vibrație;

$\Delta E$  și  $\Delta G$  - bariera cinetică și respectiv termodinamică care se opun creșterii cristalului.

Folosind relațiile 1.19 și 1.20 pentru a descrie dependența de difuzie se poate scrie:

$$U = \left(\frac{kT}{3\pi a_i^2 \eta}\right) \left[1 - \exp\frac{\Delta G}{kT}\right] \quad (1.25)$$

Dependența de temperatură a vitezei de creștere a cristalelor este similară cu cea prezentată anterior pentru nucleație, cu diferența că, în cazul creșterii cristalelor, care poate avea loc începând de la temperatura de topire  $T_m$ , nu există zona metastabilă corespunzătoare domeniului de temperatură dintre  $T_m$  și temperatura la care procesul de nucleație omogenă devine posibil, așa cum se observă în figura 1.5. Prezența maximului pe curba  $U = f(T)$  are aceeași justificare ca și în cazul nucleației prin acțiunea concomitentă și opusă a celor doi factori, termodinamici și cinetici.

În tabelul 1.1 sunt redate valorile pentru viteza maximă de creștere a cristalelor și vâscozitatea corespunzătoare pentru câteva topituri vitrogene.

Tabelul 1.1. Viteza maximă de creștere a cristalelor și vâscozitățile unor topituri vitrogene [22]

Material	Temperatura de topire [°C]	$U_{max}$ [cm/s]	Temperatura corespunzătoare maximului vitezei de creștere	$\log \eta$ la temperatura de topire [P]
SiO <sub>2</sub> vitros	1734	$2,2 \cdot 10^{-7}$	1674	7,36
GeO <sub>2</sub> vitros	1116	$4,2 \cdot 10^{-6}$	1020	5,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	580	$1,5 \cdot 10^{-7}$	561	6,7
Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	878	$1,5 \cdot 10^{-4}$	762	3,8
K <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	1040	$3,6 \cdot 10^{-5}$	930	
BaO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	910	$4,3 \cdot 10^{-3}$	849	1,7
PbO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	774	$1,9 \cdot 10^{-4}$	705	1,0

### 1.2.2.3 Cinetica formării sticlei

Formarea sticlei implică răcirea topiturii corespunzătoare astfel încât să se prevină formarea semnificativă a cristalelor. Modelele matematice prezentate anterior consideră nucleația și creșterea cristalelor fenomene separate, ceea ce nu se întâmplă în realitate când ele au loc simultan, vitezele corespunzătoare modificându-se continuu odată cu răcirea topiturii. În aceste condiții se poate defini fracția volumetrică a cristalelor apărute într-o topitură ca fiind:

$$\frac{V_x}{V} = 1 - \exp \left[ - \int_0^t I_V \left( \int_{t'}^t U dt \right)^3 dt' \right] \quad (1.26)$$

unde:  $I_V$  – viteza de nucleație din unitatea de volum;  
 $U$  – viteza de creștere liniară a cristalelor.

În condiții izoterme ecuația 1.26 poate fi scrisă simplificat:

$$\frac{V_x}{V} = 1 - \exp \left( - \frac{\pi I_V U^3 t^4}{3} \right) \quad (1.27)$$

unde  $t$  – timpul cât proba a fost menținută la temperatura de tratament.

Dacă valorile  $I_V$  și  $U$  se cunosc pentru o anumită temperatură, se poate calcula timpul necesar formării unei fracții volumice date de cristale. Mai mult, cunoscând cantitativ dependența acestor mărimi de temperatură, se poate calcula curba dependenței fracției volumetrică în coordonatele timp-temperatură pentru o topitură dată, cunoscută sub numele de curbă T T T (transformare timp-temperatură). Datorită caracterului concurrent al factorilor cinetici și termodinamici, atât pentru cazul procesului de nucleație cât și pentru cel de creștere a cristalelor curba va avea forma prezentată în figura 1.6.

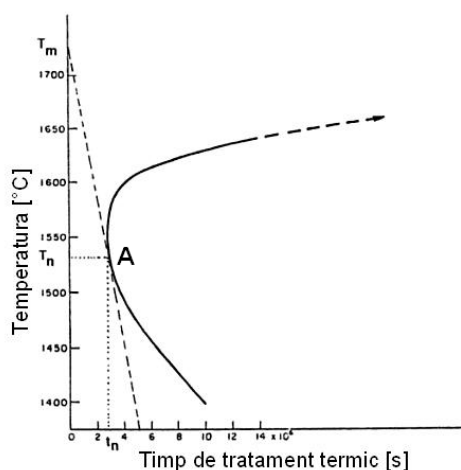


Fig. 1.6. Curba transformării timp – temperatură pentru o topitură de  $\text{SiO}_2$  corespunzător unei fracțiuni volumetrică cristalizate  $\frac{V_x}{V} = 10^{-6}$  [54].

## 24 Starea vitroasă - 1

La temperaturi apropiate de  $T_m$  atât  $I_V$  cât și  $U$  tind către 0, timpul necesar formării unei fracții volumetrice de cristale date tinzând spre infinit. La temperaturi joase,  $I_V$  și  $U$  tind deasemenea către 0 datorită vâscozității foarte ridicate a topiturii și, ca urmare timpul cerut pentru formarea unei valori date a raportului  $\frac{V_x}{V}$  tinde spre infinit. Cele mai defavorabile condiții din punct de vedere al formării sticlei corespund punctului A, pentru care cristalizarea decurge în cel mai scurt timp,  $t_n$ . Punctele caracterizate prin valori timp-temperatură de tratament termic aflate în partea stângă a curbei duc la obținerea unei fracții volumetrice de cristale mai mică decât cea dată în timp ce punctele din dreapta curbei corespund unei fracții volumetrice mai mari. Definind valoarea fracției  $\frac{V_x}{V}$  pentru ca un solid să fie considerat sub formă vitroasă (în mod curent  $\frac{V_x}{V} = 10^{-6}$ ), pot fi stabilite condițiile experimentale în care acesta poate fi obținut. Viteza de răcire critică  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_c$  poate fi determinată din panta tangentei la curba T T T plecând din punctul corespunzător temperaturii  $T_m$  la momentul  $t=0$  conform relației:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c = \frac{T_m - T_n}{t_n} \quad (1.28)$$

Uhlmann [54, 55] și ulterior Gutzow [56] au exprimat viteza critică de răcire ca:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c = \frac{5 \cdot (T_m - T_0)}{t_c(T_n)} \quad (1.29)$$

unde:  $T_0$  reprezintă valoarea extrapolată a temperaturii pentru care vâscozitatea topiturii tinde spre infinit. Dependența temperaturii caracteristice punctului A din figura 1.6 de  $T_m$  este dată de aproximarea [57]:

$$T_n = \frac{(T_m + T_0)}{2} = \beta T_m \quad (1.30)$$

$$\text{unde:} \quad \beta = \frac{1 + \frac{T_0}{T_m}}{2} \quad (1.31)$$

Schimbând criteriul de definire a solidului vitros prin modificarea raportului  $\frac{V_x}{V}$ , viteza critică de răcire necesară solidificării topiturii corespunzătoare sub formă de sticlă se modifică la rândul ei. Creșterea acestui raport duce la deplasarea curbelor T T T către dreapta față de cea prezentată în figura 1.6, viteza critică scăzând cu creșterea fracției volumice de cristale acceptată în proba considerată. Valoarea acestui raport este legată de tipul sticlei în discuție; astfel pentru o sticlă de geam poate fi acceptat  $\frac{V_x}{V} = 10^{-4}$  în timp ce pentru sticla folosită ca lentilă, fibră optică sau alte destinații speciale acest raport nu trebuie să depășească  $\frac{V_x}{V} = 10^{-6}$ .

Poziția, dimensiunile și modul de distribuție în solidul vitros a acestor cristale este determinant asupra capacității noastre de a le detecta. De aceea diagrama T T T oferă mai degrabă un model pentru a înțelege procesul de formare al sticlei decât un

instrument experimental. Aportul său la înțelegerea mecanismelor ce stau la baza formării sticlei constă în punerea în evidență a importanței vitezei de răcire în obținerea solidului vitros. Aceste diagrame permit anticiparea factorilor pe baza cărora se pot stabili anumite viteze critice de răcire și cum sunt corelați acești factori cu structura și tipul de legături chimice din topitura vitrogenă.

Vâscozitatea topiturii este considerat cel mai important factor în formarea sticlei prin subrăcirea topiturii [58, 59, 60]. O vâscozitate ridicată la temperatura  $T_n$  poate avea drept cauză fie o topitură vâscoasă la temperatura de topire, cum este cazul  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  etc. fie o dependență vâscozitate-temperatură foarte accentuată (abruptă), cum este cazul sticlelor organice și a celor neoxidice halogenidice. În general topiturile complexe, conținând fragmente structurale de dimensiuni mari, sunt caracterizate prin vâscozități ridicate la  $T_m$ . În această categorie intră topiturile silicatică, boratică, germanatică și ale altor oxizi pentru care cationii au cifre de coordinare joase, astfel că modelul lui Zachariasen anticipează corect tendința de formare a sticlei pentru aceste substanțe.

Topiturile având o barieră energetică ridicată a nucleației, energie interfacială lichid-cristal mare și entropie de topire înaltă prezintă deasemenea caracter vitrogen.

Inhibarea creșterii cristalelor folosind alți factori decât vâscozitatea favorizează obținerea sticlei. Topiturile având structuri complexe, datorate prezenței concomitente a mai multor oxizi diferiți, inhibă procesele de rearanjare structurală la răcire prin efectul de incomodare reciprocă, favorizând astfel răcirea în formă vitroasă. Această metodă este folosită industrial în tehnologia sticlei, fiind una dintre explicațiile compozițiilor complexe ale sticlelor uzuale.

Formarea sticlei poate fi influențată și de factori externi. Cum cristalizarea heterogenă nu implică formarea unor nuclee omogene, o topitură fără impurități ce pot funcționa ca nuclee heterogene prezintă un caracter vitrogen mai ridicat decât una în care aceștia sunt prezenți. Eliminarea acestor nuclee previne creșterea cristalelor în domeniul metastabil de sub  $T_m$  în care nu există nuclee omogene în topitură. Practic aceasta se realizează prin folosirea unor fondanți puternici ( $\text{PbO}$ ), prin supraîncălzirea topiturii, prin evitarea impurificării acesteia cu fragmente de refractare din izolația cuptorului etc. O direcție nouă în acest sens se referă la minimizarea contactului topiturii cu matrița în care se face fasonarea, fapt dificil tehnologic, implicând topirea în condiții de microgravitate, răciri cu viteze extreme din plasmă etc.

## 2. DEȘEURILE, O PROBLEMĂ DE ACTUALITATE PERMANENTĂ

Convenția de la Basel din anul 1989 [61] definește termenul de deșuri ca fiind substanțe sau obiecte care sunt aruncate, intenționează a fi aruncate sau trebuie aruncate în conformitate cu legile în vigoare.

În conformitate cu GES (*Glossary of Environment Statistic*) [62], deșeurile sunt materiale pentru care utilizatorul nu le mai folosește în scopul producerii altor bunuri sau al consumului și pe care dorește să le arunce. Deșeurile pot fi generate în timpul extracției materiilor prime, a procesării acestora pentru obținerea de produse intermediare sau finite, a consumului produselor finite și a altor activități umane. Reziduurile reciclate sau reutilizate la locul producerii lor nu sunt considerate deșuri.

Agenția pentru Protecția Mediului din România [63], în acord cu legislația europeană în vigoare [64] definește termenul de deșeu ca fiind orice substanță, preparat sau orice obiect din categoriile stabilite de legislația specifică privind regimul deșeurilor, pe care deținătorul îl aruncă, are intenția sau are obligația de a-l arunca

### 2.1. Clasificarea deșeurilor

Concomitent cu dezvoltarea societății umane și cu apariția unor tehnologii noi performante se constată o creștere cantitativă și o diversificare a deșeurilor ce însoțesc în mod inevitabil produsul util.

Diversitatea mare de deșuri permite gruparea lor după câteva criterii [65]:

- starea de agregare a deșeurilor, acestea pot fi:
  - *deșuri lichide*, denumite ape uzate sau ape reziduale (fecaloide, industriale, agro-zootehnice, meteorice);
  - *deșuri solide* (reziduuri menajere, industriale, agro-zootehnice, speciale, etc.);
- posibilitatea reciclării și a neutralizării acestora, deșeurile pot fi:
  - *deșuri recuperabile*: dejecțiile animalelor (îngrășământ natural), părul (fabricarea periilor), cenușa (fabricarea unor cărămizi speciale), rumegușul și tălașul (încălzirea locuințelor), etc.
  - *deșuri nerecuperabile*: resturi de pământ, praf și nisip provenite de la diverse construcții, ape cu conținut și diversitate mare de substanțe toxice, etc.
- proveniență, respectiv sectorul sau sursa care le generează [66]:
  - *deșuri miniere*;
  - *deșuri din industria metalurgică și energetică*;
  - *deșuri de producție*;
  - deșuri din construcții ;
  - deșuri stradale;
  - deșuri menajere;
  - deșuri agrozootehnice;
  - deșuri periculoase;

- deșeuri radioactive;
- deșeuri medicale.

### **2.1.1. Deșeuri miniere**

Deșeurile miniere sunt reprezentate prin sterile de mină și sterile de flotație. Ele sunt constituite din fragmente de roci și minereuri sărace care sunt depuse de regulă la gura minei. Prezența sulfurilor și în special a piritei declanșează procesul de alterare cu formarea de acid sulfuric și care contribuie în bună măsură la poluarea solului și a apelor din zonele învecinate.

### **2.1.2. Deșeuri din industria metalurgică și energetică**

Aceste deșeuri sunt reprezentate prin zguri, cenușă, nămoluri, prafuri. Aceste deșeuri pot conține metale grele la care se adaugă sulfuri și cloruri solubile care pot polua uneori intens mediul înconjurător. De asemenea praful foarte fin poate produce o poluare intensă a solurilor din jur. Cenușa și zgura pot fi reciclate în domeniul construcțiilor.

### **2.1.3. Deșeuri de producție**

Deșeurile din această categorie provin din diferite procese tehnologice sub formă de materii prime, produse intermediare, produse secundare și resturi nerecuperabile. Cantitatea și compoziția acestora sunt foarte variate în funcție de ramura industriei și tehnologia din care provin. Cele formate în industria alimentară sunt predominant organice, spre deosebire de cele din industria chimică, metalurgică și siderurgică, care sunt de natură anorganică. Apele uzate industriale provin din folosirea apei în diferite procese tehnologice ca solvent, mijloc de transport pentru materii prime și materii finite, apă de răcire, apă de spălare sau ape tehnologice. Cantitatea și compoziția lor depind de tipul industriei din care provin. Ca urmare a procesului de epurare la care sunt supuse apele uzate industriale are loc formarea nămolurilor industriale de epurare, deșeu cu o compoziție ce depinde de ramura industriei din care provine apa uzată.

### **2.1.4. Deșeuri din construcții**

Din această grupă fac parte deșeurile provenite din demolarea sau construirea de obiective industriale sau civile, sau de alte proveniențe care, datorită dimensiunilor lor nu pot fi preluate cu sistemele obișnuite de pre colectare sau colectare, ci necesită o tratare diferențiată.

### **2.1.5. Deșeuri stradale**

Deșeurile stradale sunt reprezentate de diverse resturi din locuri publice cât și de apele uzate meteorice, rezultate din precipitații care spală solul respectiv străzile și căile de comunicații. Mai frecvent ele pot fi reprezentate prin hârtie,

plastic, resturi ceramice și sticle, resturi alimentare, metale, pietriș, nisip, praf. Aceste deșeuri pot fi transportate la rampele de depozitare controlată și folosite ca material inert de acoperire intermediară. Cantitatea și compoziția lor depind de zona geografică (deal, ses, munte), climă, natura pavajului, gradul de acoperire cu vegetație.

### **2.1.6. Deșeuri menajere**

Deșeurile menajere provin din activitatea casnică sau din localuri publice sau din sectoare similare, mica și marea industrie, - sectorul public sau administrativ, comerț, etc. Cantitatea, natura și compoziția lor sunt extrem de variate și influențate apreciabil de condițiile climatice, felul de viață al oamenilor, gradul de industrializare etc. Din compoziția acestora fac parte reziduuri precum textile, hârtie, sticlă, material plastic, metale, resturi alimentare, resturi lemnoase, cenușă. O categorie aparte a deșeurilor menajere o constituie grupa deșeurilor dificile formată din medicamente expirate, lacuri și vopsele, pesticide și produse pentru protecția plantelor, acumulatori și baterii, detergenți și alte mijloace de igienizare, ulei ars de mașină, solvenți, metale grele, acizi și baze, anvelope și cauciucuri.

### **2.1.7. Deșeuri agrozootehnice**

Deșeurile agro-zootehnice sunt produse ale agriculturii provenite din sectorul vegetal și zootehnic. Deșeurile agricole sunt reprezentate de producția secundară a culturilor agricole (paie, coceni, tulpini, rădăcini, pleavă, etc) cât și de produsele neutilizate ale florei spontane. Sectorul zootehnic, prin sistemul intensiv practicat, generează deșeuri de tipul dejecțiilor animaliere (solide și lichide), resturi vegetale provenite de la furajare sau folosite ca așternut în adăposturi. Sistemul industrial de creștere a animalelor produce ca principal deșeu apele uzate zootehnice, importante atât din punct de vedere cantitativ cât și sub aspectul compoziției diversificate. Acestei categorii de deșeuri îi aparțin și nămolurile rezultate din decantarea, respectiv epurarea apelor uzate zootehnice dar și unele deșeuri animaliere (cadavre de animale și păsări sau alte resturi de proveniență animală).

### **2.1.8. Deșeuri periculoase**

Deșeurile periculoase cuprind substanțe toxice care pot produce efecte negative asupra mediului înconjurător și sănătății populației, exceptând deșeurile radioactive. Aceste deșeuri provin în cea mai mare parte din industria chimică, rafinării, industria metalurgică, ateliere auto, unități medicale. Sunt reprezentate prin compuși metalici, solvenți organici, compuși halogenați, acizi, compuși organofosforici, fenoli, cianuri, eteri, vopsele, pesticide, reziduuri de spital. Deșeurile periculoase sunt depozitate separat, iar managementul lor depinde de experiența și specificul fiecărei țări. Principalele grupe de deșeuri periculoase sunt [67]:

- *substanțe explozive*: acele materiale care pot exploda sub acțiunea unei flăcări sau care sunt mai sensibile la șoc sau fricțiune decât dinitrobenzenul;
- *substanțe oxidante*: acele materiale care provoacă reacții puternic exoterme în contact cu alte substanțe, în special cu cele inflamabile;



- *substanțe puternic inflamabile*: - acele substanțe sau materiale lichide cu punct de aprindere sub 21°C sau
  - acele substanțe sau materiale care se pot încălzi și în final se pot aprinde în contact cu aerul la temperatura ambiantă sau
  - acele substanțe sau materiale care se pot aprinde cu ușurință în contact cu o sursă de foc și care continuă să ardă după îndepărtarea acestora sau
  - acele substanțe sau materiale în fază gazoasă care sunt inflamabile în aer la presiune normală sau
  - acele substanțe sau materiale care, în contact cu apa sau aerul umed generează gaze puternic inflamabile în cantități importante.
- *substanțe inflamabile*: - acele substanțe lichide cu punct de aprindere peste 21°C, dar sub 55°C;
- *substanțe iritante*: - acele substanțe sau materiale necorozive care, în urma contactului imediat, prelungit sau repetat cu pielea sau alte mucoase pot provoca inflamații;
- *substanțe dăunătoare*: - acele substanțe sau materiale care prin inhalare, ingestie sau penetrarea pielii pot provoca probleme limitate de sănătate;
- *substanțe toxice*: - acele substanțe sau materiale care prin inhalare, ingestie sau penetrarea pielii pot provoca probleme majore, acute sau cronice de sănătate sau chiar moartea;
- *substanțe carcinogenice*: - acele substanțe sau materiale care prin inhalare, ingestie sau penetrarea pielii pot provoca cancer sau pot crește incidența acestuia;
- *substanțe corozive*: - acele substanțe sau materiale care pot distruge țesutul viu prin contact;
- *substanțe infecțioase*: - acele substanțe care conțin microorganisme viabile sau toxinele acestora provocând boli infecțioase oamenilor sau altor ființe vii;
- *substanțe teratogene*: - acele substanțe sau materiale care prin inhalare, ingestie sau penetrarea pielii pot provoca malformații congenitale nonereditare sau crește incidența acestora;
- *substanțe mutagene*: - acele substanțe sau materiale care prin inhalare, ingestie sau penetrarea pielii pot provoca mutații genetice ereditare sau crește incidența acestora;
- substanțe sau materiale care generează gaze toxice sau foarte toxice în contact cu apa aerul sau acizii;
- substanțe sau materiale care după depozitare generează prin orice mijloc substanțe care posedă una dintre caracteristicile menționate anterior;
- *substanțe ecotoxice*: - acele substanțe sau materiale care prezintă sau pot prezenta un risc imediat sau ulterior pentru unul din sectoarele mediului înconjurător.

### 2.1.9. Deșeuri radioactive

Deșeurile radioactive rezultă din numeroase activități industriale, medicale și de cercetare. Cele mai mari cantități rezultă din activitatea de producere a energiei electrice, extracția și prelucrarea minereului radioactiv. Reziduurile radioactive sunt tratate diferențiat în funcție de radionuclizii pe care îi conțin. Reziduurile care conțin radionuclizi cu viața scurtă și activitate redusă și al căror pericol nu e prea mare sunt colectate și păstrate în containere speciale, ecranate corespunzător până la depășirea timpului de înjumătățire după care pot fi îndepărtate. Reziduurile care

### 30 Deșeurile, o problemă de actualitate permanentă - 2

conțin radionuclizii cu viață lungă și activitate mare și deosebit de periculoase sunt tratate în vederea reducerii volumului, fie cu substanțe puternic oxidante, fie incinerate în crematorii cu circuit închis pentru a nu polua atmosfera. În tabelul 2.1 sunt prezentate principalele tipuri de deșeuri radioactive și modalitățile de depozitare definitivă ale acestora [68].

Tabelul 2.1. Clasificarea deșeurilor radioactive din România conform legislației europene [69] și normelor CNCAN (legea nr. 111/1996 [70] și Hotărârii Guvernului nr. 1627/23.12.2003[71])

Clasa deșeuri	Conținut de radionuclizi	Concentrație alfa-radionuclizi	Putere termică	Opțiune de depozitare definitivă
Deșeuri slab și mediu radioactive cu timp de viață scurt  (LILW-SL)	- preponderent radionuclizi emițători beta-gama cu durată de viață scurtă ( $T_{1/2} < 30$ ani)  - cantități mici de emițători alfa cu durată de viață lungă ( $T_{1/2} > 20$ ani)	<4 kBq/g	<2kW/mc	Depozitare la suprafață
Deșeuri slab și mediu radioactive cu timp de viață lung  (LILW-LL)	- preponderent radionuclizi emițători alfa cu durată de viață scurtă ( $T_{1/2} > 20$ ani)  - cantități mici de emițători beta-gama cu durată de viață scurtă ( $T_{1/2} < 30$ ani)	>4 kBq/g	<2kW/mc	Depozitare geologică
Deșeuri cu radioactivitate ridicată  (HLW)	- preponderent radionuclizi emițători beta-gama cu durată de viață scurtă ( $T_{1/2} < 30$ ani)  - cantități importante de radionuclizi emițători alfa cu durată de viață lungă ( $T_{1/2} > 20$ ani)	>4kBq/g	>2kW/mc	Depozitare geologica la mare adâncime

După tratare sunt înglobate în blocuri compacte de sticlă, ceramică, plumb și îndepărtate în locuri speciale denumite cimitire radioactive.

### 2.1.10. Deșeuri medicale

Deșeurile medicale sunt generate în spitale, policlinici, cabinete medicale și se împart în două categorii:

- *deșeuri medicale periculoase*: infecțioase, înțepatoare-tăietoare, organe anatomopatologice, deșeurile provenite de la secțiile de boli infecțioase, etc.
- *deșeuri asimilabile* care includ alte deșeuri exclusiv cele menționate anterior [72].

## 2.2. Situația deșeurilor în România

La nivelul României, evoluția cantității de deșeuri industriale generate nu este ușor de calculat sau analizat [73]. Se pot menționa mai multe cauze dintre care cele mai importante sunt: lipsa unor date statistice viabile, existența mai multor surse de date, definițiile și clasificările s-au schimbat în decursul timpului etc. În tabelul 2.2 este prezentat modul de evoluție al cantităților de deșeuri generate în România.

Tabelul 2.2. Evoluția cantităților de deșeuri industriale generate în România (1995-2000) [74]

Activitatea industrială	Cantitatea de deșeuri generată [mii tone]					
	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Industria prelucrătoare	15145	25607	19514	14485	11795	12596
Minerit	310230	61099	171326	506111	48050	21214
Producerea de energie	11573	16031	12485	7428	6811	4977
Alte sectoare	5036	5834	3904	2592	5198	5622
Deșeuri periculoase	5710	3203	2757	2299	2174	897

Activitățile economice în cadrul cărora s-au produs cele mai mari cantități de deșeuri în anul 2000 sunt prezentate în tabelul 2.3:

Tabelul 2.3. Principalele ramuri economice generatoare de deșeuri industriale în România (2000) [76]

Activitatea industrială	Cantitatea de deșeuri generată [mil. tone]
Extracția și prepararea minereurilor	7
Producerea de energie	6
Extracția și prepararea cărbunilor	4
Agricultură și zootehnie	4
Industria și prelucrarea lemnului	3
Construcții	3
Metalurgie	>2
Industria altor produse minerale nemetalice	>1
Industria de mașini și echipamente	>1
Industria alimentară	>1
Industria textilă	>1
Industria mijloacelor de transport	>1

### 32 Deșeurile, o problemă de actualitate permanentă - 2

Din totalul de deșeuri generate în anul 2000 s-au valorificat peste 10 mil. tone (22%) și s-au eliminat prin diferite metode (depozitare, ardere) cca. 37 mil. tone (78%). Cea mai mare cantitate de deșeuri a fost eliminată prin depozitare, cantitatea de deșeuri eliminată prin ardere fiind de numai 1% din totalul deșeurilor generate. Principalele tipuri de deșeuri depozitate au fost: sterilul minier, cenușa și zgura de termocentrală, deșeuri chimice, nămoluri de la stațiile de epurare a apelor uzate industriale.

În structura deșeurilor municipale din România, cea mai mare pondere o au deșeurile menajere (circa 81%), în timp ce deșeurile stradale și deșeurile din construcții și demolări au o pondere de 10% și respectiv 9%. Peste 90% din aceste deșeuri sunt eliminate prin depozitare.

Gestionarea deșeurilor municipale presupune colectarea, transportul, valorificarea și eliminarea acestora, inclusiv monitorizarea depozitelor de deșeuri după închidere.

Colectarea deșeurilor menajere nu este generalizată la nivelul țării. În anul 2008, cantitatea de deșeuri municipale colectată prin intermediul serviciilor proprii specializate ale primăriilor sau ale firmelor de salubritate a fost de 7,37 milioane tone. În jur de 54% din populație este deservită de serviciile de salubritate, la nivel național, ponderea în mediul urban fiind de 80%, iar în mediul rural doar de 22% [76].

Cantitățile de deșeuri municipale colectate la nivelul anului 2008 sunt prezentate în tabelul 2.4.

Tabelul 2.4. Deșeuri municipale colectate în România (2008) [76]

<b>Deșeuri colectate</b>	<b>Cantitate colectată [mil. tone]</b>	<b>Procent</b>
deșeuri menajere	5,67	76,94
deșeuri din servicii municipale	0,89	12,07
deșeuri din construcții/demolări	0,81	10,99

Evoluția gradului de generare al deșeurilor pe locuitor pentru perioada 2002-2008 este sumarizată în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Indicatori de generare a deșeurilor municipale [76]

<b>Anul</b>	<b>Deșeuri municipale [kg/locuitor, an]</b>
2002	283
2003	347
2004	378
2005	398
2006	410
2007	412
2008	430

În cadrul deșeurilor municipale, o clasificare a diferitelor tipuri de deșeuri generate de comunitățile din România este prezentată în tabelul 2.6.

Tabelul 2.6. Compoziția procentuală medie a deșeurilor municipale (2008) [76].

Tip de deșeu municipal	Procent mediu
Deșeuri biodegradabile	50
Deșeuri inerte	14
Alte deșeuri	9
Sticla	6
Hârtie și carton	9
Plastic	7
Metal	3
Lemn	2

În România, colectarea separată a deșeurilor municipale în vederea valorificării deșeurilor de ambalaje provenite din deșeurile menajere (hârtie, carton, sticlă, metale, materiale plastice) se practică în conformitate cu normativele legale [76], de către societățile de salubritate și primării, în colaborare cu operatorii economici care pun pe piață ambalaje și produse ambalate. Cantitățile colectate la nivel național sunt redată în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7. Cantitățile de deșeuri colectate la nivel național (2008) [76].

Tip de deșeu municipal colectat	PET	Plastic	Hârtie / Carton	Sticlă	Metal	Lemn
<b>Cantitatea totală de ambalaje colectată (tone)</b>	28.261,868	7.073,876	15.998,545	1326,763	278,392	189,005

În anul 2008 a fost valorificată o cantitate totală de 476.900 tone de deșeuri de ambalaje, din care 392.300 tone au fost reciclate.

Raportat la întreaga cantitate de ambalaje introdusă pe piață în anul 2008, procentul total de valorificare a fost de 40,74%, iar procentul de reciclare a fost de 33,51%.

Față de întreaga cantitate de deșeuri de ambalaje generată, au fost valorificate următoarele cantități de deșeuri:

- în anul 2004 – 27,9% valorificare, din care 24,3% prin reciclare;
- în anul 2005 – 26,6% valorificare, din care 23% prin reciclare;
- în anul 2006 – 35,7% valorificare, din care 28,6% prin reciclare;
- în anul 2007 – 36,62% valorificare, din care 30,56% prin reciclare;
- în anul 2008 – 40,74% valorificare, din care 33,51% prin reciclare.

### 2.3. Cadrul legislativ al strategiei naționale de gestionare a deșeurilor

Cadrul legislativ general pentru protecția mediului în România este reprezentat prin:

- Legea protecției mediului 137/1995, republicată cu modificările și completările ulterioare (MO505/14.07.2033) [78];
- Legea apelor 107/1996 cu modificările și completările ulterioare (MO584/30.06.2004) [79];
- Ordonanța de Urgență a Guvernului 243/2000 (MO 633/06.10.2000) privind protecția atmosferei, aprobată cu modificări și completări prin Legea 655/2001 (MO 773/04.12.2001) [80];
- Ordonanța de Urgență a Guvernului 78/2000 (MO 283/22.06.2000) privind regimul deșeurilor, aprobată cu modificări și completări prin Legea 426/2001 (MO 411/25.07.2001) [81];
- Hotărârea de Guvern 918/2002 (MO 686/17.09.2002) privind stabilirea procedurii-cadru de evaluare a impactului asupra mediului și pentru aprobarea listei proiectelor publice sau private supuse acestei proceduri [82];
- Ordonanța de Urgență 34/2002 (MO 223/03.04.2002) privind prevenirea, reducerea și controlul integrat al poluării, aprobată cu modificări prin Legea 645/2002 (MO 901/12.12.2002) [83];
- Hotărârea de Guvern 856/2002 (MO 659/05.09.2002) privind evidența gestiunii deșeurilor și pentru aprobarea listei cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase [84].

Acquis-ul Communautaire în domeniul gestionării deșeurilor cuprinde un număr de 16 acte normative, dintre care cele mai multe au fost deja transpuse în legislația română, conform cu cele prezentate în tabelul 2.8.

Tabelul 2.8. Transpunerea legislației europene privind gestionarea deșeurilor în legislația românească.

Legislație europeană	Legislație românească
Directiva Cadru privind deșeurile nr.75/442/EEC, amendată de Directiva nr.91/156/EEC [85].	Legea nr. 426/2001 (MO 411/25.07.2001) pentru aprobarea Ordonanței de Urgență nr.78/2000 (MO 283/22.06.2000) privind regimul deșeurilor [86].
Directiva nr. 91/689/EEC privind deșeurile periculoase [87]	Legea nr. 426/2001 (MO 411/25.07.2001) pentru aprobarea Ordonanței de Urgență nr. 78/2000 (MO 283/22.06.2000) privind regimul deșeurilor [86].
Directiva nr. 75/439/EEC privind uleiurile uzate, amendată de Directiva nr. 87/101/EEC și de Directiva nr.91/692/EEC [88].	Hotărârea de Guvern nr. 662/2001 (MO 446/08.08.2001) privind gestionarea uleiurilor uzate [89], completată și modificată de Hotărârea de Guvern 441/2002 (MO325/16.05.2002). Hotărârea de Guvern nr. 1159/2003 (MO 715/14.10.2003) pentru modificarea Hotărârii de Guvern nr. 662/2001 (MO 446/08.08.2001) privind gestionarea uleiurilor uzate[90].
Directiva nr. 91/157/EEC privind bateriile și acumulatorii care conțin anumite substanțe	HG nr.1057/2001 (700/05.11.2001) privind regimul bateriilor și acumulatorilor care

2.3 – Cadrul legislativ al strategiei naționale de gestionare a deșeurilor 35

periculoase [91] și Directiva nr.93/86/EEC privind etichetarea bateriilor [92].	conțin substanțe periculoase [93].
Directiva nr. 99/31/EC privind depozitarea deșeurilor [94]	Hotărârea de Guvern nr. 349/2005 (MO 164/07.03.2002) privind depozitarea Deșeurilor [95]. Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 194/2005 (MO 848/25.11.2002) privind definirea criteriilor care trebuie îndeplinite de deșeuri pentru a se regăsi pe lista specifică a unui depozit și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri [96]. Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1147/2002 (MO 150/07.03.2003) pentru aprobarea Normativului tehnic privind depozitarea deșeurilor – construirea, exploatarea, monitorizarea și închiderea depozitelor de deșeuri [97].
Directiva nr. 2000/76/EC privind incinerarea deșeurilor [98].	Hotărârea de Guvern nr.128/2002 (MO 160/06.03.2002) privind incinerarea deșeurilor [99]. Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr.1215 din 10 ianuarie 2003 (MO150/07.03.2003) pentru aprobarea Normativului privind incinerarea deșeurilor [100].
Directiva nr. 94/62/EC privind ambalajele și deșeurile de ambalaje [101].	Hotărârea de Guvern nr. 349/2002 (MO 269/23.04.2002) privind gestionarea ambalajelor și deșeurilor de ambalaje [102]. Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1190/2002 (MO 2/07.01.2003) privind procedura de raportare a datelor referitoare la ambalaje și deșeuri de ambalaje [103].
Directiva nr. 96/59/EC privind eliminarea bifenililor și trifenililor policlorurați (PCB și PCT) [104].	Hotărârea de Guvern nr.291/2005 (MO 131/28.03.2000) pentru reglementarea regimului special privind gestiunea și controlul bifenililor policlorurați și a altor compuși similari [105]. Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1018/2005 (MO 459/27.06.2002) privind înființarea Secretariatului tehnic pentru gestionarea și controlul compușilor desemnați în cadrul Direcției de gestiune a deșeurilor și substanțelor chimice periculoase [106].
Decizia nr. 2000/532/CE, amendată de Decizia nr. 2001/119 privind lista deșeurilor, (ce înlocuiește Decizia nr. 94/3/CE privind lista deșeurilor și Decizia nr. 94/904/CE privind lista deșeurilor periculoase). [107].	Hotărârea de Guvern nr. 856/2002 (MO 659/05.09.2002) privind evidența gestiunii deșeurilor și aprobarea listei cuprinzând deșeurile, inclusiv deșeurile periculoase [84].
Directiva nr. 86/278/EEC privind protecția mediului și în particular a solului,	Ordinul Ministrului Agriculturii, Pădurilor, Apelor și Mediului 49/2004 (MO

**36 Deșeurile, o problemă de actualitate permanentă - 2**

atunci când nămolul de la stațiile de epurare este utilizat în agricultură [108].	66/27.01.2004) pentru aprobarea normelor tehnice privind protecția mediului în special a solurilor, când se utilizează nămoluri de epurare în agricultură [109].
Directiva nr. 2000/53/EC privind vehiculele scoase din uz [110].	Hotărârea de Guvern nr. 2406/2004 (MO. nr. 32/11.01.2005) privind gestionarea vehiculelor scoase din uz [111].
Regulamentul nr. 259/93/EEC privind supravegherea și controlul transporturilor de deșeuri [112].	Hotărârea de Guvern nr. 1357/2002 (MO 893/10.12.2002) pentru stabilirea autorităților publice responsabile de controlul și supravegherea importului, exportului și tranzitului de deșeuri [113]; Hotărârea de Guvern nr. 228/2004 (MO 189/04.03.2004) privind controlul introducerii în țară a deșeurilor nepericuloase în vederea importului, perfecționării active și a tranzitului [114]; Legea 6/1991 (MO 18/26.01.1991) pentru aderarea României la Convenția de la Basel privind controlul transportului peste frontiere al deșeurilor periculoase și al eliminării acestora [115].
Directiva nr. 2002/95/EC privind Restricționarea utilizării anumitor substanțe periculoase în echipamentele electrice și electronice [116] precum și Directiva 2002/96/EC privind deșeurile de echipamente electrice și electronice (DEEE) [117]	Hotărârea de Guvern nr.816/21.06. 2006 privind limitarea utilizării anumitor substanțe periculoase în echipamentele electrice și electronice, contribuind astfel la protecția sănătății umane și la recuperarea și eliminarea ecologică a deșeurilor de echipamente electrice și electronice [118]. Ordin nr. 901/30.09.2005 privind aprobarea măsurilor specifice pentru colectarea deșeurilor de echipamente electrice și electronice care prezintă riscuri prin contaminare pentru securitatea și sănătatea personalului din punctele de colectare. [119].
Directiva nr. 82/883/CEE privind procedeele pentru supravegherea și monitorizarea mediului datorită deșeurilor din industria de dioxid de titan [120]. Directiva nr. 92/112/CEE privind procedeele pentru armonizarea programelor pentru reducerea și eventual eliminarea poluării cauzate de deșeurile din industria dioxidului de titan [121].	Ordin nr. 751 /870/2004 (M.Of. nr. 10 din 5 ianuarie 2005) privind gestionarea deșeurilor din industria dioxidului de titan [122].

Autoritatea competentă căreia îi revin atribuții și responsabilități pentru gestionarea deșeurilor este Ministerul Mediului și Gospodării Apelor. Alte autorități publice cu atribuții în domeniul gestionării deșeurilor sunt: Ministerul Sănătății, Ministerul Economiei și Comerțului, Ministerul Transporturilor, Construcțiilor și Turismului, Ministerul Administrației și Internelor și Ministerul Apărării Naționale.



## 2.4. Prognoza privind generarea deșeurilor

Deși este dificil de realizat o prognoză a generării deșeurilor de producție, aceasta fiind influențată de prognoza dezvoltării industriale, este de așteptat o scădere a ratei de generare a deșeurilor industriale odată cu implementarea unor tehnologii „verzi” și aplicarea principiilor prevenirii, reducerii și controlului integrat al poluării.

Va fi necesară schimbarea abordării modului de gestionare a deșeurilor periculoase, prin:

- schimbarea materiei prime care generează deșeurile periculoase și/sau schimbarea și modificarea tehnologiei;
- renunțarea la realizarea produsului care generează deșeurile;
- găsirea unor modalități de valorificare și înlocuirea depozitării permanente cu stocarea temporară în vederea valorificării;
- promovarea dezvoltării instalațiilor specifice de tratare, inclusiv tratarea fizico-chimică și, acolo unde deșeurile devin nepericuloase, depozitare pe depozite pentru deșeurile nepericuloase;
- depozitarea deșeurilor periculoase care nu pot fi valorificate sau incinerate se va realiza în depozite conforme cu cerințele Uniunii Europene.

Investițiile necesare pentru tratarea/eliminarea deșeurilor periculoase vor fi realizate de către agenții economici care generează deșeurile sau, în regim privat, de operatori economici specializați care vor realiza aceste operații pentru terți contra cost [76].

Prognoza asupra modului de evoluție al generării deșeurilor municipale ia în considerare evoluția populației, evoluția economică, racordarea la sistemele centrale de canalizare/epurare, prognoza activităților de construcții, schimbări în comportamentul consumatorilor, educația privind mediul înconjurător, nivelul de trai etc. Pentru soluționarea problemelor ridicate de deșeurile municipale este necesară pe de-o parte separarea, reutilizarea, reciclarea și compostarea acestora, iar pe de altă parte proiectarea corespunzătoare a produselor astfel încât acestea să poată fi reutilizate sau reciclate.

Cu toate că, pe termen scurt și mediu, principala opțiune de gestionare a deșeurilor va fi în continuare depozitarea, obiectivul este de a promova opțiuni superioare de gestionare și de a asigura alinierea la practicile europene, de evitare, pe cât posibil, a soluțiilor de eliminare finală (depozitare, incinerare).

## 2.5. Inertizarea deșeurilor

Ținând cont de problemele ridicate de stocarea și ecologizarea cantității tot mai mari de deșeurile toxice și periculoase generate în fiecare an, se impune inertizarea acestora prin tehnologii adecvate. Pe plan internațional, în vederea valorificării și / sau eliminării finale prin depozitare, pentru deșeurile periculoase au fost elaborate diverse tehnici și metode de tratare / neutralizare, în funcție de substanțele periculoase conținute [123]. Astfel, pentru deșeurile cu conținut preponderent organic, principalele metode de neutralizare au la bază incinerarea și co-incinerarea. Pentru cele cu conținut preponderent anorganic metodele folosite se

bazează pe procese fizico-chimice de imobilizare în diverse matrici. Principalele metode de imobilizare disponibile sunt cimentarea, bituminizarea și vitrificarea [12].

Cimentarea este una dintre metodele folosite pe scară largă pentru solidificarea / stabilizarea deșeurilor periculoase, în special cele radioactive [124, 125]. Principalele avantaje ale acestei metode sunt:

- cimentul este un material comun, ieftin și accesibil;
- permite procesarea la rece a deșeurilor atât lichide cât și solide [125];
- matricea liantă reprezintă o barieră eficientă în calea difuziei și nu este degradată de radiații [126].

Principalul dezavantaj al folosirii cimentului ca mediu de imobilizare este legat de porozitatea ridicată a suportului final de stocare, sensibil astfel la atacul apei care, prin solubilizare poate extrage radionuclizii din matricea liantă, aceștia putând astfel contamina mediul. Utilizarea unor aditivi polimerici în ciment duce la scăderea porozității și îmbunătățirea capacității de fixare în timp a deșeurilor [127, 128].

Bituminizarea este o metodă folosită în special pentru imobilizarea deșeurilor provenite din tratarea deșeurilor lichide slab sau mediu radioactive. Avantajele acestei metode sunt:

- impermeabilitatea totală a acestui mediu de stocare;
- compatibilitatea cu mediul înconjurător;
- capacitatea ridicată de înglobare a deșeurilor sub formă lichidă sau ca nămoluri;
- bitumul este un material accesibil și relativ ieftin.

Principalul dezavantaj al bituminizării este legat de instabilitatea la încălzire datorată radiațiilor, ceea ce îngreunează aplicabilitatea acestei metode la deșeurile cu emisie scăzută de căldură, conținând cantități reduse de alfa radionuclizi [129].

Vitrificarea este o metodă de inertizare aplicabilă unui număr mare de deșeurii periculoase, fiind singura metodă acceptată la ora actuală pentru imobilizarea deșeurilor cu radioactivitate ridicată [130]. Avantajele oferite de această metodă sunt:

- flexibilitatea compozițională, numărul mare de elemente ce pot fi încorporate în matricea vitroasă;
- durabilitatea în timp a sticlei în condițiile unui volum redus de depozitare [131];
- posibilitatea încorporării unor cantități mari de deșeurii puternic radioactive, mediul vitros de stocare fiind stabil chimic și rezistent la iradiere [129];
- permite inertizarea solurilor și sedimentelor contaminate, cenușilor de incinerator, deșeurilor și nămolurilor industriale, deșeurilor medicale, cele cu azbest etc [132];
- posibilitatea valorificării produselor obținute ca produse din sticlă masivă [133, 134, 135], sticlă celulară [136, 137, 138], frite pentru glazuri [139], materiale vitroceramice [140, 141], fibre de sticlă [142], etc.

Principalul dezavantaj al vitrificării este legat de caracterul energofag al procesului de obținere a sticlei.

Metodele actuale de vitrificare includ [143]:

- metode electrice de topire:
- prin efect Joule,
- topirea în plasmă,
- topirea cu microunde,

- alte metode: rezistivă, prin inducție, în arc electric etc.
- metode termice de încălzire.

Din punct de vedere compozițional, cercetările actuale au în vedere două direcții:

- sticlele boro-silicaticice, având avantajul unei bune durabilități chimice pe termen lung. Principalul dezavantaj este legat de temperatura ridicată de topire (1200-1500°C), necesară unei încapsulări optime a deșeurilor, temperatură la care pot apărea volatilizări a unor izotopi ( $^{99}\text{Tc}$  și  $^{137}\text{Cs}$ ) sau a unor metale grele (Pb și Cd), impunând soluții tehnologice de captare și fixare a componentelor volatili [129];
- sticle fosfatice ușor fuzibile având avantajul temperaturilor joase de topire (800-1100°C) și dezavantajele legate de volatilitatea ridicată a  $\text{P}_2\text{O}_5$  și de rezistențele scăzute la atac chimic [144, 145].

## 2.6. Sticla ca deșeu

### 2.6.1. Clasificarea deșeurilor de sticlă

Producția de sticlă la nivel european acoperă o gamă largă de produse de sticlă: sticlă plană arhitecturală, butelii și flacoane, sticlă de menaj, sticlă optică și sticle speciale, vată de sticlă, fibre optice etc. În tabelul 2.9 este prezentată o imagine a producției de sticlă în Europa anului 2007:

Tabelul 2.9. Sectoarele industriei sticlei, domeniile de aplicare și producția în țările EU-27 în anul 2007 [146].

Categoria de sticlă	Domeniul de aplicare	Producția în țările EU-27 [mil. t]
Sticlă pentru butelii	- 75% butelii pentru băuturi; - 20% butelii pentru ambalarea altor produse alimentare; - 5% flacoane farmaceutice, cosmetice și alte produse tehnice.	~ 21
Sticlă plană	- 95% sticlă plană tip float din care: - 75-85% sticlă arhitecturală, - 15-25% sticlă pentru industria automotivă; - 5% sticlă plană profilată sau armată.	~ 9.5
Fire și fibre de sticlă	- materiale compozite pentru armare, industria textilă etc.	~ 0.7
Sticlă de menaj	- pahare, farfurii, sticlă ornamentală etc.	~ 1.5
Vată de sticlă	- material izolator.	~ 3.7
Sticle speciale (sticla CRT nu mai este produsă în UE)	- 75% sticlă de monitor; - 25% sticlă pentru iluminat (becuri, tuburi), vitroceramici, alte tipuri de sticle speciale.	~ 1

O ilustrare grafică a categoriilor de sticlă produse în țările UE în anul 2007 este prezentată în figura 2.1.

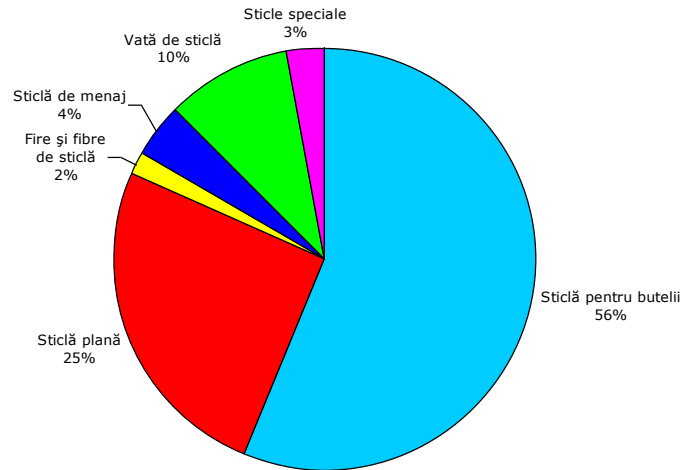


Fig. 2.1. Sectoarele industriei sticlei și contribuția lor procentuală la producția europeană de sticlă în anul 2007.

Deșeurile de sticlă pot fi clasificate atât ținând cont de originea lor cât și în baza catalogului european al deșeurilor [67]. Conform primului criteriu se disting:

- deșeurile de sticlă pre-consumator, generate în timpul procesului de producție, reprezentând cca. 25% din cantitatea totală de deșeurile de sticlă generate la nivel european;
- deșeurile de sticlă post-consumator reprezintă cca. 75% din totalul deșeurilor de sticlă. Principalele surse de proveniență sunt:
- deșeurile municipale (casnice și comerciale);
  - deșeurile industriale,
  - deșeurile provenite din construcții și demolări;
  - deșeurile din vehiculele vechi;
  - deșeurile provenite din echipamentele electrice și electronice.

În general deșeurile pre-consumator sunt mult mai omogene, cele post-consumator necesitând sortare și tratament înainte de a putea fi reciclate.

Clasificarea conform catalogului european al deșeurilor include următoarele surse de proveniență a deșeurilor de sticlă:

- deșeurile municipale solide mixte;
- ambalajele de sticlă și alte deșeurile de sticlă municipale, comerciale sau industriale;
- deșeurile provenite din construcții sau demolări;
- deșeurile industriale;
- deșeurile de sticlă provenite din dezmembrarea vehiculelor vechi.

O imagine cantitativă a ponderii acestor tipuri de deșeurile în țările europene este prezentată în figura 2.2.

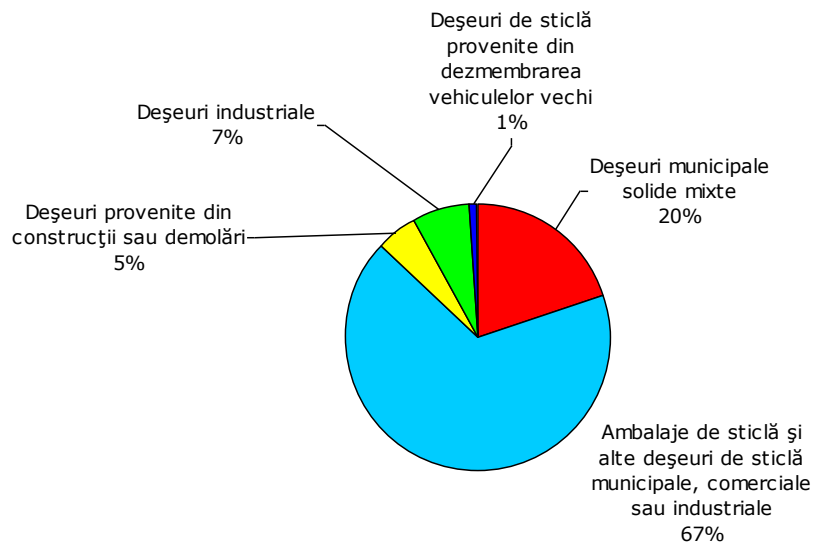


Fig. 2.2. Sursele de proveniență a deșeurilor de sticlă în țările EU-27 clasificate conform catalogului european al deșeurilor în anul 2009.

Cioburile de sticlă pot fi clasificate în:

- cioburi de proveniență internă, reprezentate de produse cu defecte, detectate și înlăturate în diverse faze ale procesului de fabricație în urma controlului calității. Aceste cioburi sunt reintroduse în fluxul de fabricație astfel că ele nu părăsesc unitatea de producție și deci nu reprezintă un deșeu propriu-zis;
- cioburile de proveniență externă, reprezintă deșeurile de sticlă colectate și/sau reprocessate în scopul reciclării. Se disting două categorii:
  - cioburi pre-consumator, numite post-industriale, provin din produse conținând sticlă ca parte componentă, care părăsesc fabrica producătoare dar devin deșuri înainte de a ajunge pe piață;
  - cioburi post-consumator provin din produse conținând sticlă, după folosirea lor pe piața de consum.

Principala problemă în reciclarea cioburilor de sticlă este contaminarea acestora. Se disting două categorii de contaminanți:

- compuși nevitroși:
  - metale (magnetice sau nu);
  - materiale ceramice sau vitroceramice;
  - compuși organici (resturi alimentare, plastic, rășini etc.);
  - materiale periculoase (de origine medicală, chimică etc);
- compuși vitroși, sticle de alt tip decât cel reciclat într-o anumită categorie, diferind prin compoziție, culoare etc.

La ora actuală principala direcție de reciclare a sticlei este prin retopire în fabricile de profil. Alte opțiuni de utilizare a deșeurilor de sticlă, care nu implică retopirea sunt:

- folosirea ca aditivi (cu efect fondant) în industria ceramică;

## 42 Deșeurile, o problemă de actualitate permanentă - 2

- folosirea ca mediu filtrant (în purificarea apei);
- folosirea ca agregate (în construcția de drumuri);
- folosirea ca materiale decorative (pardoseli, marmură sintetică etc.).

Procesul de reciclare cuprinde mai multe faze: colectarea, sortarea, măcinarea, îndepărtarea contaminanților și transportul.

În cazul în care sticla nu este reciclată, ea poate fi depozitată în deponee sau coprocesată, alături de alte materiale formând zguri care pot fi utilizate în lucrări de construcții sau depozitate în deponee.

O imagine generală asupra producției, generării de deșeuri și respectiv colectării și reciclării acestora la nivelul anului 2007 este oferită de tabelul 2.10

Tabelul 2.10. Statistica EU-27 în anul 2007 pentru producția, generarea, colectarea și reciclarea deșeurilor de sticlă în anul 2007 [146].

Categoria de sticlă	Producția în țările EU-27 [mil t]	Deșeuri generate în țările EU-27 [mil t]	Deșeuri colectate în țările EU-27 [mil t]	Deșeuri reciclate în țările EU-27 [mil t]
Sticlă pentru butelii	~ 21	~ 17	~ 11	~ 8
Sticlă plană	~ 9,5	~ 5,1	~ 2,9	~ 2,9
Sticlă de menaj	~ 1,5	~ 0,8	~ 0,5	~ 0,5
Vată de sticlă	~ 3,7	~ 2,0		
Fire și fibre de sticlă	~ 0,7	~ 0,4		
Sticle speciale	~ 1	~ 0,5	~ 0,45	~ 0,4

Rata de colectare medie (raportul dintre cantitatea de deșeuri de sticlă colectate din totalul generat) este de 58 % iar rata de reciclare medie (calculată ca raportul între cantitatea de deșeuri reciclate din totalul generat) este de 46 %, în condițiile în care, în conformitate cu strategia europeană „Europa ca o societate a reciclării”, fiecare stat membru are un target pentru reciclare de 60 % [147].

### 2.6.2. Deșeuri de tip CRT

Un domeniu relativ nou este cel al reciclării sticlei cu aplicații în electronică și în special al tuburilor catodice (CRT). La nivelul anului 2007, rata medie de reciclare a televizorilor vechi era de doar 18%, aceste deșeuri fiind considerate periculoase din cauza conținutului ridicat de plumb. Reciclarea sticlei din tuburile cinescop (reprezentând 85% din masa televizorului sau monitorului) reprezintă deci o prioritate pentru acest tip de deșeu. [148].

Cererea de produse electrice și electronice pe piață a înregistrat o evoluție explozivă ceea ce a dus la un număr foarte mare de astfel de echipamente (cu preponderență televizoare și calculatoare) să fie vândute pe piață începând cu anii 1980. Evoluția rapidă a tehnologiei și lansarea pe piață a unor modele noi într-un ritm rapid și la prețuri competitive a încurajat consumatorii să renunțe la vechile echipamente chiar înainte de a se încheia ciclul de viață al acestora, generând astfel cantități foarte mari de deșeuri cunoscute sub numele de deșeuri electronice „e-wastes”. S-a impus astfel necesitatea găsirii unor soluții sustenabile, viabile economic, fezabile din punct de vedere tehnologic și acceptabile social pentru managementul deșeurilor electronice a căror principale probleme erau generate de

cantitățile foarte mari și de materialele toxice conținute. În multe țări au fost introduse concepte noi cum ar fi responsabilitatea extinsă a producătorului și designul ecologic cu scopul de a evita sau reduce conținutul de materiale toxice folosite la producerea echipamentelor electronice precum și strategii noi de rezolvare a problemei deșeurilor electronice deja existente în deponee. Una din aceste strategii, având un potențial ridicat, propune reciclarea și reutilizarea acestor deșeuri.

Estimările privind cantitatea de televizoare și calculatoare disponibilizate anual doar în SUA variază între 100 milioane și 500 milioane unități în perioada 1997-2007 [149]. În China peste 5 milioane de noi calculatoare și 10 milioane de televizoare noi sunt cumpărate anual începând din anul 2003, generând cantități corespunzătoare de deșeuri [150]. În Marea Britanie la nivelul anului 2002 au fost generate peste 95000 tone deșeuri CRT din care 69000 tone proveneau din televizoare și 26000 tone din monitoare de calculator [151]. La nivel mondial s-a înregistrat o tendință de creștere numărului de monitoare considerate învechite și disponibilizate de la 20 milioane unități în 1994 la peste 100 milioane în 2004 [152].

### 2.6.2.1. Construcția și caracteristicile tuburilor catodice

Tubul catodic (CRT) este un tub de sticlă vidat format din mai multe componente, prezentate schematic în figura 2.3

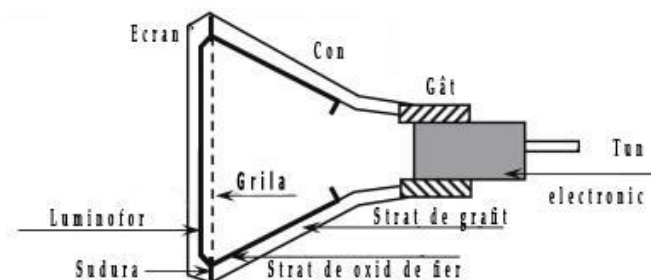


Fig. 2.3. Tubul cinescop (schemă).

La această oră există deșeuri provenite de la două tipuri de tuburi catodice: monocrome și respectiv color. Principala deosebire, din punct de vedere al sticlei ce formează cele trei părți (ecran, con și gât), este legată de prezența oxidului de plumb atât în partea frontală cât și în cea conică în cazul tubului monocrom și respectiv doar în cea conică la tubul color. Se consideră că tubul cinescop reprezintă cca. 65% din greutatea unui televizor sau monitor, sticla reprezentând cca 85 % din masa tubului din care 65 % aparține ecranului, 30% părții conice și 5 % gâtului [153]. Compoziția sticlelor ce alcătuiesc cele trei părți ale tubului catodic diferă în funcție de producător, în special în cazul ecranului și gâtului, așa cum se observă în tabelele 2.11, 2.12 și 2.13 [154]:

Tabel 2.11 Cinci compoziții tipice pentru sticla de ecran

Oxid	Ecran 1	Ecran 2	Ecran 3	Ecran 4	Ecran 5	Compoziție medie
SiO <sub>2</sub>	62,55	64,60	61,52	67,36	63,26	63,87
Na <sub>2</sub> O	7,86	7,87	8,86	7,92	7,81	8,06
K <sub>2</sub> O	7,86	10,03	10,64	11,05	7,19	9,35
CaO	3,18	4,21	3,40		0,10	2,18
MgO	1,04	1,79	0,79	1,57		1,04
BaO	13,70	7,35	0,20	8,42	10,30	7,99
SrO			10,45		9,00	3,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,58	3,43	3,86	3,68	1,77	3,26
TiO <sub>2</sub>		0,42			0,57	0,20
CeO <sub>2</sub>	0,23	0,30	0,28			0,16

Tabel 2.12 Cinci compoziții tipice pentru sticla de con

Oxid	Con 1	Con 2	Con 3	Con 4	Con 5	Compoziție medie
SiO <sub>2</sub>	58,96	49,97	67,95	57,99	55,15	58,00
Na <sub>2</sub> O	7,76	5,92	6,93	8,24	6,32	7,03
K <sub>2</sub> O	8,40	10,08	7,20	8,83	8,36	8,57
CaO	5,30	3,65	0,34	5,34	3,57	3,64
MgO	2,83	3,70		2,83	1,53	2,18
BaO	0,80	1,98	12,45	1,31	0,81	3,47
PbO	11,38	20,22		10,85	22,43	12,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,57	4,48	5,13	4,61	1,83	4,12

Tabel 2.13 Cinci compoziții tipice pentru sticla de gât

Oxid	Gât 1	Gât 2	Gât 3	Gât 4	Gât 5	Compoziție medie
SiO <sub>2</sub>	47,40	58,62	58,91	58,22	44,80	53,59
Na <sub>2</sub> O	2,18	3,52	3,65	3,75	2,00	3,02
K <sub>2</sub> O	10,92	12,93	11,90	12,78	16,50	13,01
CaO	2,10	1,57	1,15	1,70	0,10	1,32
MgO		0,81	0,82	0,99		0,52
BaO		6,29	6,31	6,93	0,70	4,05
PbO	34,30	12,77	12,74	11,91	35,00	21,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	2,14	1,74	2,31	0,90	2,04
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,35	2,78	1,41		1,11

Oxizii care ridică probleme de ecologizare din aceste sticle sunt, în primul rând oxidul de plumb și apoi, într-o măsură mai redusă cei de bariu și stronțiu. Restul oxizilor sunt relativ inerți în raport cu mediul, fiind oxizi comuni în toate sticlele uzuale. Plumbul afectează în primul rând sistemul nervos central și periferic al adultului și împiedică dezvoltarea normală al acestuia la copii, generează afecțiuni ale sistemului circulator reproducător și renal [155]. Principala sursă de contaminare apare prin solubilizarea de către apa acidă a ionilor de Pb<sup>2+</sup> din sticla cu conținut de PbO din deșeurile electronice aflate în deponeuri. Se estimează că în SUA cca 40,2% din plumbul regăsit în deponeuri provine din deșeurile electronice, din care 35,8% reprezintă tuburi catodice și 4,4% alte surse [156].



### 2.6.2.2. Măsurile legislative de reciclare a deșeurilor CRT

Majoritatea statelor lumii au adoptat pachete de legi specifice cu scopul de a reduce impactul ecologic al deșeurilor de tip CRT.

Uniunea Europeană a fost printre primele prin directiva WEEE, devenită lege în februarie 2003, aceasta aplicându-se tuturor statelor membre. În acest sens, directiva WEEE impune ca:

- deșeurile electronice trebuie colectate separat de cele municipale. Pentru aceasta producătorii trebuie să instaleze puncte de reciclare speciale astfel încât consumatorii să poată depozita aceste deșeuri gratuit.
- producătorul este considerat responsabil pentru finanțarea costurilor de colectare, tratare și recuperare a propriilor produse.

Deșeurile de tip CRT sunt incluse în cadrul directivei WEEE în două categorii: *Categoria 3 Echipamente IT și telecomunicații* cu referire la monitoarele de calculator și respectiv *Categoria 4 Echipamente ale consumatorilor casnici* acoperind aria televizoarelor uzate cu tub cinescop. Pentru acestea targetul vizat de directiva WEEE este reciclarea în proporție de 65% și respectiv recuperarea până la 75% [157]. O altă directivă a UE, cunoscută ca *Restricții în folosirea anumitor substanțe periculoase în echipamentele electrice și electronice, RoHS*, intrată în vigoare în 2006 limitează folosirea unor substanțe ca: plumb, mercur, crom hexavalent la valori maxim admise de 0,1% din greutate în materiale omogene și respectiv pentru cadmiu la 0,01% în același tip de materiale [158].

Japonia a introdus un amendament la *Legea pentru utilizarea eficace a resurselor* în anul 2006, similar cu RoHS, cunoscut ca *JIS C 0950* sau *J-Moss* ce impune producătorilor și importatorilor ca la etichetarea produselor să fie specificate cantitățile de substanțe potențial periculoase în acord cu RoHS. Legi asemănătoare au fost promulgate în China în anul 2007 și în Coreea în anul 2008 [159].

În SUA majoritatea deșeurilor CRT sunt clasificate ca periculoase intrând sub incidența *Legii de conservare și recuperare a resurselor, RCRA* subtitlul C cu excepția celor provenite de la consumatorii casnici. În anul 2006, agenția de protecție a mediului *EPA* a emis un amendament de excludere a deșeurilor CRT și respectiv a sticlei recuperate din acestea de sub incidența includerii de către RCRA a acestora în cadrul deșeurilor periculoase cu scopul de a încuraja reciclarea lor astfel că, începând cu 2007 deșeurile tip CRT și sticla provenită din acestea sunt considerate deșeuri nepericuloase. Cu toate acestea șapte state au promulgat legi care împiedică depozitarea deșeurilor electronice, inclusiv CRT în depunerile municipale [160].

### 2.6.2.3. Alternative de reciclare a deșeurilor de CRT

La reciclarea deșeurilor de tub cinescop, sticla recuperată poate fi utilizată mai departe fie la fabricarea altor tuburi cinescop, procedeu cunoscut ca reciclarea în buclă închisă, fie la fabricarea altor produse, atunci când se vorbește de reciclarea în buclă deschisă. Reciclarea acestor deșeuri este realizată prin două tipuri de tehnologii: sticlă la sticlă și respectiv sticlă la plumb.

Prima tehnologie poate fi de tip buclă închisă, sticla recuperată fiind trimisă producătorilor de tuburi cinescop pentru obținerea sticlelor cu și respectiv fără plumb folosită în tuburile catodice. Acest proces cuprinde mai multe faze:

- îndepărtarea părților de plastic ale carcasei,
- de-vacuumarea tubului,
- îndepărtarea părților metalice de pe tub și a tunului electronic,
- separarea părților componente ale tubului: ecran, con și respectiv gât,
- îndepărtarea peliculelor din interiorul tubului: luminoforul de pe ecran, grafitul de pe con etc.

Cu toate că această alternativă de reciclare permite economisirea materiilor prime corespunzătoare prin înlocuirea lor cu sticlă recuperată, dificultățile legate de stabilirea compoziției exacte a sticlelor reciclate (producători diferiți utilizează rețete diferite pentru aceleași părți componente ale tubului), costul ridicat de colectare și separare reprezintă impedimente importante pentru folosirea pe scară largă [161].

Folosirea sticlei recuperată în varianta buclei deschise la fabricarea altor tipuri de sticle este un proces dificil din cauza conținutului de plumb și cadmiu, nedorite în sticlele de menaj, ambalaj sau în fibrele de sticlă unde se evită și prezența bariului și a stronțului din partea conică a tubului.

Reciclarea sticlă la plumb implică recuperarea plumbului metalic din deșeurile CRT prin topire în atmosferă reducătoare în cuptoarele de topit plumb unde deșeurile de sticlă acționează ca fondant. Avantajele acestei metode sunt legate de eficiența superioară față de metoda anterioară și de faptul că în timpul procesului cantitatea de praf conținând plumb degajată este mai redusă [162].

În timp ce infrastructura necesară reciclării altor tipuri de sticlă este bine pusă la punct și implementată în multe țări, reciclarea deșeurilor CRT este dificilă și greu de implementat la nivel global, cantitățile de sticlă recuperate din aceste deșeuri fiind mult sub targeturile propuse. Deoarece reciclarea în buclă închisă pentru producerea de noi tuburi CRT va scădea ca importanță în următorii ani, se impune o atenție sporită îndreptată spre cercetarea și implementarea în practică a rezultatelor în varianta de reciclare în buclă deschisă pentru obținerea de noi materiale prin tehnologii ecologice și cu preț redus. Prin folosirea unui cadru legal adecvat și a unor concepte ca producția curată și designul pentru mediu se speră ca deșeurile CRT să poată fi reciclate eficient și readuse în circuitul economic.

## 2.7. Deșeuri provenite de la centralele termoelectrice

Din industria energetică rezultă două mari categorii de deșeuri și anume [163]:

- deșeuri provenite din decopertarea barajelor și a lucrărilor termo și hidroenergetice;
- deșeuri provenite din arderea combustibililor în centralele termoelectrice.

La nivelul anului 2009, structura energetică pe tipuri de combustibili folosiți pentru generarea energiei electrice în țările EU-27 este prezentată în figura 2.4 [164].

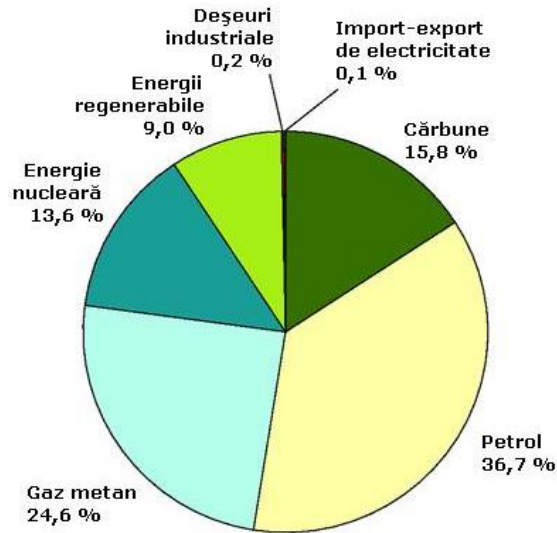


Fig. 2.4. Surse primare de energiei în țările EU-27 în anul 2009.

În același an în SUA principalele surse de producere a energiei sunt sumarizate în figura 2.5 [165].

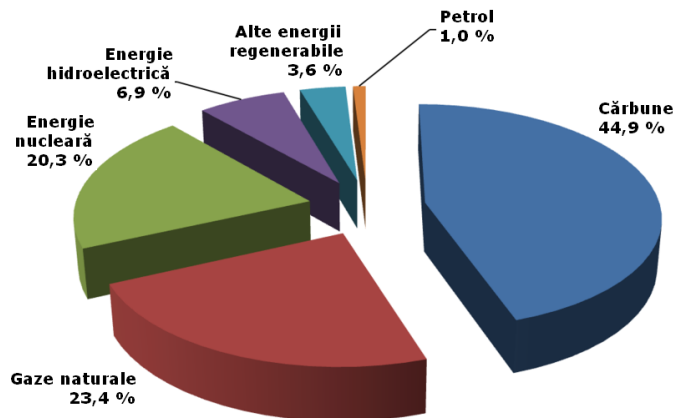


Fig. 2.5. Surse primare de energiei în SUA în anul 2009.

Situația distribuției surselor primare de energie în România anului 2009 este prezentată în figura 2.6 [166].

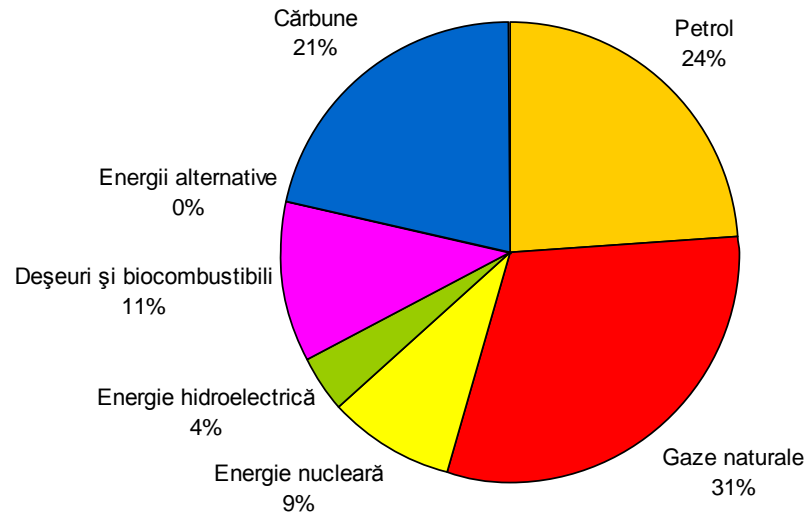


Fig. 2.6. Surse primare de energiei în România în anul 2009.

Așa cum se observă, cărbunele deține o pondere importantă ca sursă de producere a energiei electrice. În funcție de gradul de maturare organică se disting următoarele categorii de cărbune [167]:

- lignitul (cărbunele brun), folosit pentru geratoarele electrice cu abur;
- cărbunii sub-bituminoși, folosiți pentru geratoarele electrice cu abur;
- cărbunii bituminoși, folosiți atât pentru geratoarele electrice cu abur cât și ca și combustibili casnici sau pentru fabricarea coalsului;
- antracitul, folosit pentru încălzirea spațiilor rezidențiale sau comerciale.

Arderea cărbunilor pentru producerea energiei electrice în termocentrale duce la generarea unor cantități importante de deșeuri, prezentate schematic în figura 2.7 [168]:

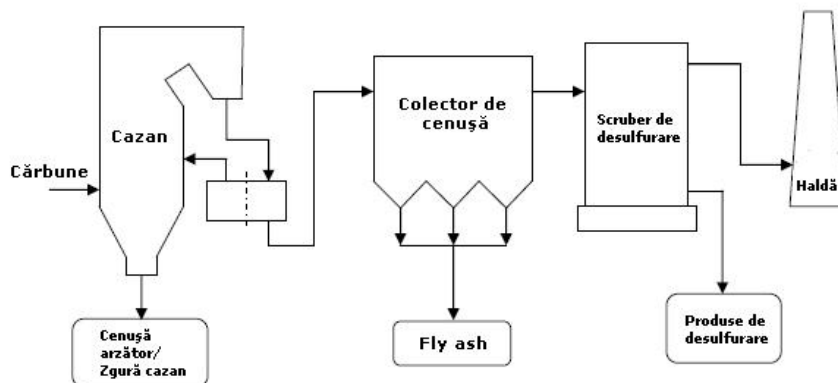


Fig. 2.7. Prezentare schematică a produșilor rezultați la arderea cărbunilor.

Cenușa de arzător este un material granular, format prin aglomerarea particulelor de cenușă care devin astfel prea grele pentru a putea fi transportate cu

gazele de ardere. Se colectează la baza cazanului fie în formă uscată fie ca șlam prin adăugarea de apă pentru evitarea prăfuirii.

Zgura de cazan rezultă prin răcirea rapidă în apă a topiturii de zgură din cazan. Se formează astfel particule dure, lucioase din cauza conținutului mare de fază vitroasă, relativ uniforme ca dimensiuni și cu o mare rezistență la uzură.

Cenușa zburătoare (fly ash) reprezintă fracțiunea fină a cenușii rezultate prin arderea cărbunilor, care este antrenată de gazele de ardere. Reținerea acesteia se face în instalații specializate (baterii de multicicloane, separatoare electrostatice sau sisteme de filtre).

Produsele de desulfurare se formează în urma procesului de reținere a  $\text{SO}_2$  din gazele de ardere în scrubber folosind carbonat de calciu, oxid de calciu sau amoniac. În funcție de procedeul folosit pentru desulfurare, poate rezulta fie un nămol conținând în special sulfid și sulfat de calciu, fie un material uscat conținând amestecuri de sulfizi și sulfizi.

O imagine cantitativă a deșeurilor generate în urma arderii cărbunilor este prezentată în figura 2.8 [168]:

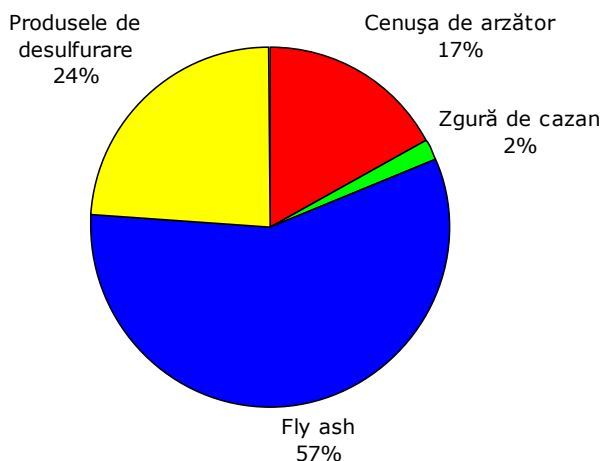


Fig. 2.8. Distribuția cantitativă a produșilor rezultați prin arderea cărbunilor.

### 2.7.1. Caracteristicile deșeurilor provenite din arderea cărbunilor în termocentrale

Cunoașterea caracteristicilor fizico-chimice ale fiecărui tip de deșeu generat prin arderea cărbunilor este importantă atât prin prisma utilizărilor potențiale ale acestora cât și pentru stabilirea gradului de risc pe care îl au asupra sănătății oamenilor și a mediului. Factorii principali care influențează aceste caracteristici sunt:

- caracteristicile chimice ale cărbunilor folosiți, întrucât deșeurile reprezintă partea noncombustibilă a cărbunilor;
- caracteristicile chimice ale materialelor coincinerate alături de cărbuni, acolo unde se folosesc astfel de produse (lemn, biomasă, plastic, cauciucuri, deșeuri petroliere etc.);
- procesele și tehnologiile folosite de fiecare centrală electro-termică în parte, incluzând tehnologia de ardere, sistemele de reținere a gazelor, sistemele de colectare a cenușilor și zgurii etc.).

Deși componenții constituenți ai diferitelor cenuși sunt variați, depinzând, așa cum s-a arătat de o serie de factori, în toate aceste deșeuri sunt prezenți compuși potențial periculoși:

- anorganici, în special, arsen, beriliu, cadmiu, crom, cobalt, plumb, mangan, mercur, molibden, seleniu, stronțiu, taliu, vanadiu etc.
- organici preponderent dioxină și compuși aromatici policiclici [168].

Poluarea primară a apelor (prin introducerea deșeurilor direct în ape) sau poluarea lor secundară (fie direct din atmosferă, fie din sol, prin intermediul precipitațiilor) poate avea efecte multiple, fie asupra solului și plantelor (prin straturile freatice alimentate din apa respectivă sau prin intermediul irigațiilor), fie direct asupra omului, prin apa folosită pentru băut. Încheierea ciclului hidric, prin vărsarea apelor dulci în mări și oceane duce, de asemenea, la invadarea acestora cu substanțe poluante, mult peste aportul de săruri și suspensii rezultate din ciclul natural, cu influențe asupra florei și faunei marine și cu reacții consecutive din partea acestora (asupra atmosferei, prin dezechilibrarea aportului de oxigen al fitoplanctonului marin; asupra omului prin ciclul alimentar, ca urmare a hranei de proveniență marină) [168, 169].

### 2.7.1.1. Cenușa de tip fly ash

#### *Proprietăți fizice*

Cenușa de tip fly ash este alcătuită din particule fine, cvasisferice, compacte sau goale în interior, având o structură preponderent vitroasă (figura 2.9.).

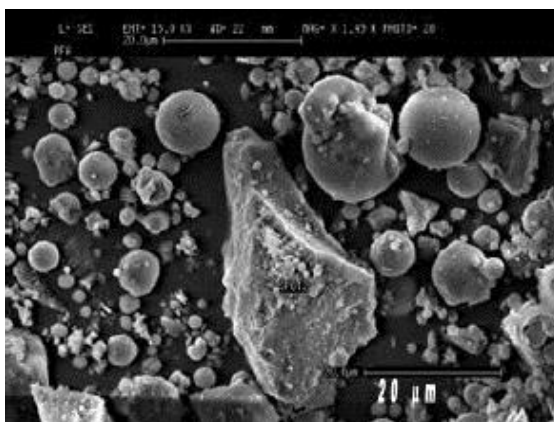


Fig. 2.9. Imagine SEM a cenușii fly ash [170].

Din cauza compoziției diferite, culoarea variază de la cafeniu la gri-negru, depinzând în principal de cantitatea de carbon rămasă nearsă, variația culorii fiind un indicator al compoziției și proprietăților cenușii.

Distribuția granulometrică este cuprinsă între 0.5-300  $\mu\text{m}$ , fiind un parametru important care influențează calitatea cenușii destinate aplicațiilor în cimenturi și betoane deoarece facilitează omogenizarea cu cimentul și activitatea puzzolanică a cenușii. Particulele sub 10  $\mu\text{m}$  sunt cele care prezintă activitate puzzolanică și influențează rezistențele mecanice la 7 și respectiv 28 zile ale betonului în timp ce particulele mai mari de 45  $\mu\text{m}$  sunt considerate inerte din punct de vedere al efectului puzzolanic [171]. Densitatea cenușii compactate este cuprinsă

între 1,5-1,8 g/cm<sup>3</sup>, în vrac scăzând la ~ 1.0 g/cm<sup>3</sup>, în timp ce densitatea reală a particulelor din cenușa tip fly ash este de 2.0-2.4 g/cm<sup>3</sup> [172]. Valoarea densității este importantă atât în utilizarea cenușii ca material liant de ados în betoane cât și în transportul pneumatic al acesteia.

Permeabilitatea cenușii este unul din factorii principali care influențează drenarea și deci stabilitatea întregului ansamblu al haldei și de asemenea afectează stabilitatea chimică sub acțiunea apei și depinde de granulometria și de structura depunerilor. Permeabilitatea cenușilor industriale are valori cuprinse între  $1 \times 10^{-3}$  și  $1 \times 10^{-5}$  cm/s.

Compresibilitatea cenușilor industriale de tip fly ash este o proprietate de care trebuie ținut cont la depozitarea în halde pe care circulă mașini grele de transport. Încercările de laborator pentru determinarea compresibilității sedimentelor de cenușă indică în general că la umiditate normală acestea sunt puțin compresibile la încărcări mai mici de 1 daN/cm<sup>2</sup>, iar la încărcări mai mari de 2 daN/cm<sup>2</sup> apar deformații care modifică structura inițială a probei.

Umiditatea cenușii afectează tehnicile de manipulare a acesteia și de asemenea gradul de compactare, compresibilitatea etc. La haldele nedrenate umiditatea depunerilor este mare, în timp ce la haldele având un drenaj corespunzător, umiditățile scad la 18 - 30 % și chiar sub 15 %. În cazul folosirii în cimenturi, umiditatea maximă admisă este de 3 % [173].

Suprafața specifică a cenușii depinde de finețea particulelor constituate, afectând activitatea puzzolanică și rezistențele finale ale betoanelor [174]. În mod uzual, aceasta variază între 170-1000 m<sup>2</sup>/kg.

#### Proprietăți chimice

Compoziția chimică a cenușilor de tip fly ash variază în limite largi (tabelul 2.14, 2.15)

Tabel 2.14. Compoziția oxidică a cenușii fly ash [175].

Compoziția oxidică [% grav.]	Cărbuni sub-bituminoși și bituminoși	Cărbune brun (lignit)
SiO <sub>2</sub>	27-62	15-70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-37	1-32
CaO	1-10	3-50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-18	1-30
SO <sub>3</sub>	0,1-2	0,5-20

Tabel 2.15. Compoziția oxidică a cenușii fly ash [176].

Compoziția oxidică [% grav.]	Cărbuni bituminoși	Cărbuni sub-bituminoși	Cărbune brun (lignit)
SiO <sub>2</sub>	20-60	40-60	15-45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-35	20-30	10-25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-40	4-10	4-15
CaO	1-12	5-30	15-40
MgO	0-5	1-6	3-10
SO <sub>3</sub>	0-4	0-2	0-6
Na <sub>2</sub> O	0-4	0-2	0-4
K <sub>2</sub> O	0-3	0-4	0-4
Carbon nears	0-15	0-3	0-5

Oxidul de calciu liber influențează pH-ul apei în haldele de cenuși și de asemenea activitatea puzzolanică a acestora [177].

Radioactivitatea cenușilor zburătoare afectează modul de depozitare și domeniile de utilizare ale acestora. Studii recente au demonstrat însă că în cenuși, concentrația elementelor radioactive nu este mai mare decât cea comună în soluri și roci [178].

Cantitatea de carbon nearsă limitează utilizarea cenușilor în betoane, influențând cantitatea de apă ce trebuie adăgată în amestec pentru a atinge lucrabilitatea optimă. [171, 179]. Carbonul nearsă afectează capacitatea de retenție a cenușilor față de unii contaminanți volatili, în special mercurul [180].

Activitatea puzzolanică a cenușilor este o caracteristică esențială în aplicațiile acestora în sisteme liante. Aceasta apare datorită reacțiilor dintre oxizii de siliciu și aluminiu cu produșii de hidratarea ai cimentului portland. În literatură [181] sunt menționate o varietate de metode de a caracteriza activitatea puzzolanică, bazate pe determinarea rezistenței la compresiune a unui amestec ciment – cenușă, pe compararea cantității de hidroxid de calciu legat dintr-o soluție apoasă aflată în contact cu cimentul cu cenușă hidratat pentru o perioadă dată de timp, etc.

Compoziția mineralogică a cenușii de tip fly ash menționează existența a două faze, una vitroasă, majoritară și cea de-a doua policristalină. În figura 2.10 este prezentată compoziția mineralogică a unei cenuși în momentul stocării în haldă și la 20 de ani de depozitare.

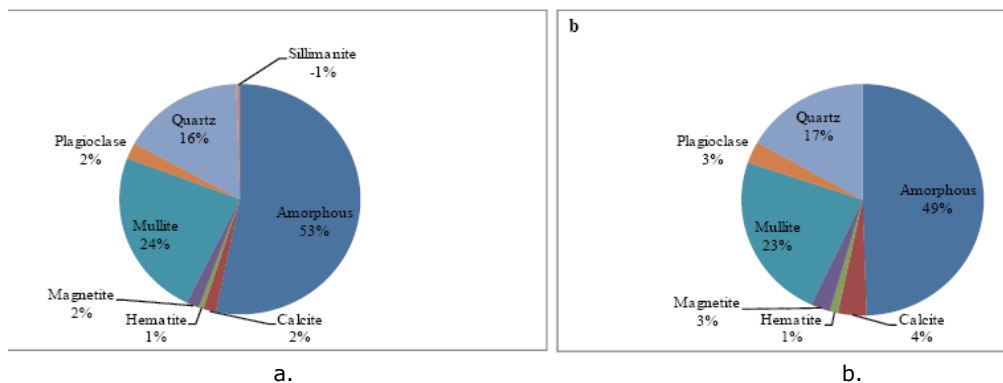


Fig. 2.10. Efectul timpului de stocare în haldă asupra compoziției mineralogice a cenușii [182]:

- în momentul stocării în haldă;
- după 20 de ani de depozitare.

Modificările care apar se datorează reacțiilor pe termen lung cu dioxidul de carbon și apa din precipitații. Faza vitroasă, alumino-silicatică, joacă un rol important în activitatea puzzolanică a acestor cenuși.

### 2.7.1.2. Cenușa de arzător

#### Proprietăți fizice

Cenușa de arzător este alcătuită din particule asimetrice cu o suprafață foarte poroasă (fig. 2.11). Morfologia acestora depinde de temperatura de ardere și de viteza de răcire a cenușii la ieșirea din camera de combustie.



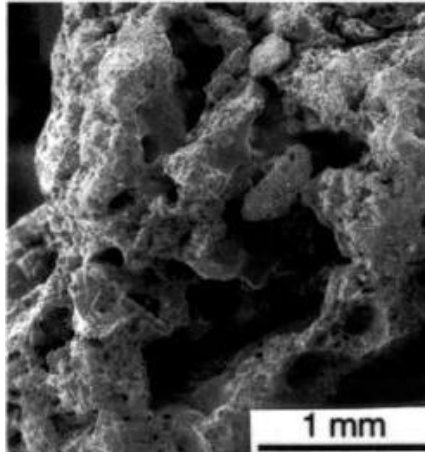


Fig. 2.11. Imagine SEM a cenușii de arzător [183].

Culoarea variază de la gri închis până la negru. Densitatea medie este cuprinsă între  $2,30-2,51 \text{ g/cm}^3$  [184, 185].

Distribuția granulometrică a cenușii este prezentată în figura 2.12, comparativ cu cea a cenușii fly ash:

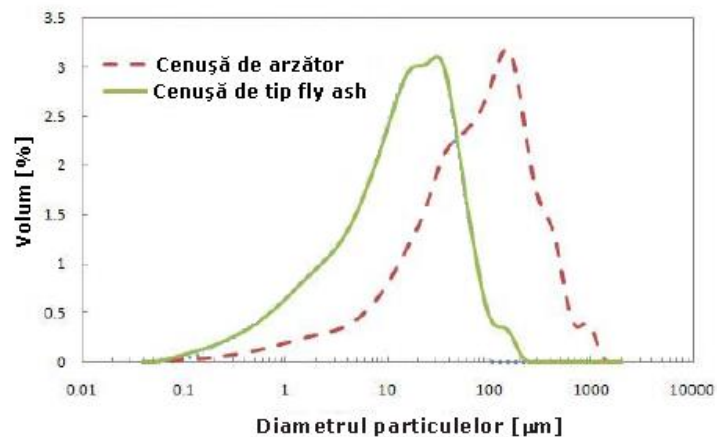


Fig. 2.12. Distribuția granulometrică a cenușilor de arzător și respectiv fly ash [185].

Cea mai mare parte a particulelor (50-90 %) au dimensiuni cuprinse între  $0.075 - 1 \text{ mm}$ , fracțiunea fină ( $<0.075 \text{ mm}$ ) fiind între 0-10 %. Dimensiunea maximă a particulelor cenușii de arzător este de  $19 - 38.1 \text{ mm}$  [176].

Permeabilitatea cenușii este cuprinsă între  $1,4 \cdot 10^{-4} - 10 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$  [186].

#### Proprietăți chimice

Compoziția chimică a cenușii variază, depinzând de compoziția cărbunilor arși în cazan, așa cum se observă în tabelul 2.16

Tabel 2.16. Compoziția oxidică a cenușii de arzător [187]

Compoziția oxidică	Concentrație [% grav.]
SiO <sub>2</sub>	40 -65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 -30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 -14
CaO	1 -6
MgO	0.4 -3
Na <sub>2</sub> O	0.2 -1,3
K <sub>2</sub> O	0.7 -1,6
SO <sub>3</sub>	0.5 -4,0
TiO <sub>2</sub>	0.3 -0,7

Compoziția mineralogică a cenușii joacă un rol esențial în comportarea la solubilizare și acțiunea apelor meteorice a acestora. Ca și în cazul cenușii fly ash, faza majoritară prezentă în cenușa de arzător este faza amorfă (vitroasă).

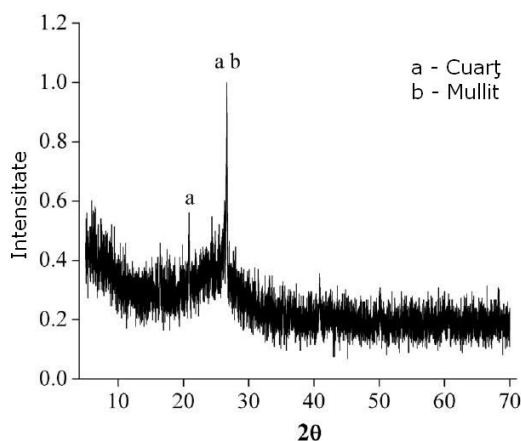


Fig. 2.13. Spectrul de difracție RX pentru o cenușă de arzător [188].

Alături de aceasta pot apărea cantități variabile de mullit și cuarț (figura 2.13), gehlenit, feldspat plagioclaz și feldspat de potasiu, anortit, clinopiroxen, [189], calcit, hematit, magnetit, etc [183].

### 2.7.1.3. Zgura de cazan

#### Proprietăți fizice

Zgura de cazan se formează atunci când arderea cărbunilor are loc într-un cazan în care cenușa, aflată în fază lichidă, este evacuată prin partea inferioară a acestuia și răcită brusc în apă. Particulele constituente ale zgurii vor fi în consecință puternic tensionate, având forme neregulate și culoare neagră.

Densitatea medie este cuprinsă între 2,30-2,90 g/cm<sup>3</sup> [190]. Dimensiunea medie a particulelor este cuprinsă între 0,1 – 10 mm, majoritatea particulelor fiind < 4,75 mm [191]. Porozitatea zgurii este între 0,3 – 1,1%, cea provenită din lignit sau cărbuni sub-bituminoși fiind mai mare decât cea rezultată prin arderea cărbunilor superiori [191].

*Proprietăți chimice*

Compoziția chimică a zgurii depinde de compoziția cărbunilor folosiți pentru ardere (tabel 2.17)

Tabel 2.17. Compoziția oxidică a zgurii de cazan [192]

<b>Compoziția oxidică</b>	<b>Concentrație [% grav.]</b>
SiO <sub>2</sub>	40 -60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 -38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 -7
CaO	1 - 4
MgO	0.5 -3
TiO <sub>2</sub>	0.5 -2,0

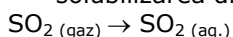
Principala fază mineralogică a zgurii este cea vitroasă alături de care apare mullit, cuarț, calcit etc. [192]. Procesul de vitrefiere al cenușii face ca zgura să fie mult mai inertă în raport cu apa față de cenușă [193].

**2.7.1.4. Produse de desulfurare**

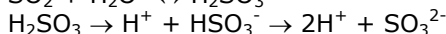
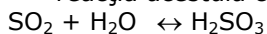
Aceste produse rezultă în scrubber în urma desulfurării alcaline a gazelor de ardere în centralele pe cărbune. Această tehnologie, pe lângă un randament foarte bun de reținere a SO<sub>2</sub> are avantajul de a reduce și emisiile altor gaze cum sunt SO<sub>3</sub> sau HCl. Ca medii de reținere a dioxidului de sulf se pot folosi fie o suspensie de var, de calcar, suspensii alcaline etc. [194]

Folosirea varului pentru desulfurare implică următoarele reacții:

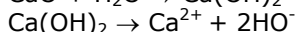
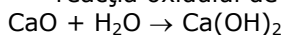
- solubilizarea dioxidului de sulf:



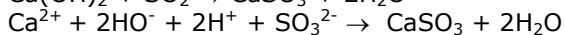
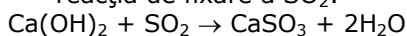
- reacția acestuia cu apa:



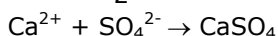
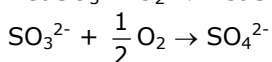
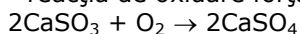
- reacția oxidului de calciu cu apa:



- reacția de fixare a SO<sub>2</sub>:

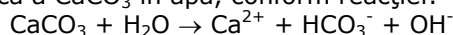


- reacția de oxidare forțată a sulfitului de calciu prin injectare de aer:



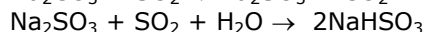
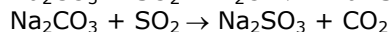
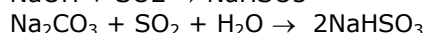
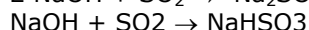
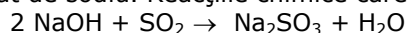
Sulfatul de calciu format prezintă cristale mai mari comparativ cu sulfitul de calciu, putând fi cu ușurință separat prin filtrare și apoi fie depozitat în halde fie folosit în industria cimentului, a materialelor de construcție, ca aditiv pentru fertilizatori etc.

Folosirea carbonatului de calciu ca mediu de desulfurare este asemănătoare cazului prezentat anterior pentru CaO, deosebirea principală fiind solubilitatea mult mai mică a CaCO<sub>3</sub> în apă, conform reacției:

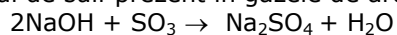


Restul reacțiilor chimice sunt similare celor prezentate mai sus.

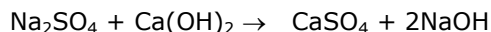
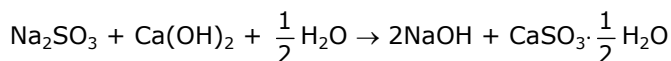
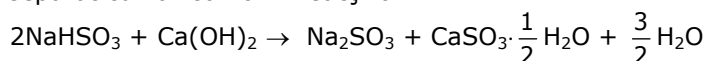
Desulfatarea cu suspensii alcaline se face folosind un amestec de hidroxid și carbonat de sodiu. Reacțiile chimice care au loc sunt:



Trioxidul de sulf prezent în gazele de ardere reacționează cu hidroxidul de sodiu:



După reținerea gazelor sulfuroase în scrubler, suspensia este regenerată într-un reactor separat cu var conform reacțiilor:



Sulfitul și respectiv sulfatul de calciu sunt separați din amestec prin filtrare iar soluția de alcalii regenerată este reintrodusă în scrubler. Randamentul de reținere a SO<sub>2</sub> prin această metodă este de 95% [195].

### 2.7.2. Valorificarea deșeurilor provenite din arderea cărbunilor în termocentrale

Utilizarea cenușilor a început încă din perioada romană, când acestea erau utilizate în construcția apeductelor sau a unor clădiri monumentale (Colosseum) [171, 196]. La ora actuală ele reprezintă o categorie de deșeurii având un impact ecologic major datorită cantităților mari în care sunt generate. În tabelul 2.18 este prezentată o imagine de ansamblu a cantităților de deșeurii provenite de la arderea cărbunilor, generate și respectiv refolosite în diverse regiuni ale lumii.

Tabel 2.18. Statistica gererării și respectiv reutilizării deșeurilor provenite din arderea cărbunilor. [171]

Țara / Regiunea	Deșeurii generate [mil. tone]	Deșeurii reutilizate [mil. tone]	Rata de revalorificare [%]	Anul de preluare a datelor
SUA	136,1	60,6	44,5	2008
China	120,0	69,6	58,0	2000
India	90,0	11,7	13,0	2000
EU15	61,2	55,4	89,3	2007
Australia	14,6	4,6	31,0	2008
Japonia	11,0	10,7	97,2	2006
Canada	6,8	2,3	33,0	2004

La nivel european, o imagine mai detaliată a tipurilor de deșeurii generate prin arderea cărbunilor în anul 2004 este prezentată în figura 2.14.

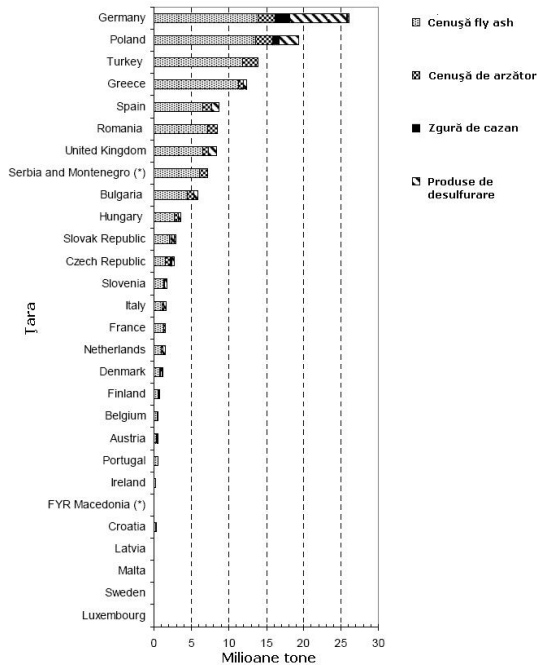


Fig. 2.14. Tipuri de deșeuri generate la arderea cărbunilor în țările europene în anul 2004 [197].

Depozitarea cenușilor în halde prezintă o serie de inconveniente:

- ocupă suprafețe de teren importante care sunt astfel scoase din circuitul agricol [198];
- reprezintă o sursă importantă de cheltuieli neproductive (transport de la centrale spre halde, întreținere haldă, reconstrucție ecologică, despăgubiri etc.)
- constituie un factor de poluare a mediului.

De aceea se impune valorificarea într-o măsură cât mai mare a acestor cenuși. Principalele direcții de utilizare sunt:

- industria materialelor de construcții (cimenturi, mortare, betoane);
- construcții industriale (prefabricate, cărămizi, țiglă, rigips),
- construcția de drumuri (cenușa în terasament, zgura în fundație);
- industria metalelor neferoase (extragerea unor minereuri utile);
- epurarea apelor uzate;
- agricultura (amendarea solurilor puternic acide sau a solurilor grele, argiloase);
- umplerea golurilor rezultate din extracția cărbunelui.

O imagine comparativă a modului de valorificare a deșeurilor rezultate prin arderea cărbunilor în Europa și SUA la nivelul anului 2009 este prezentată în figura 2.15.

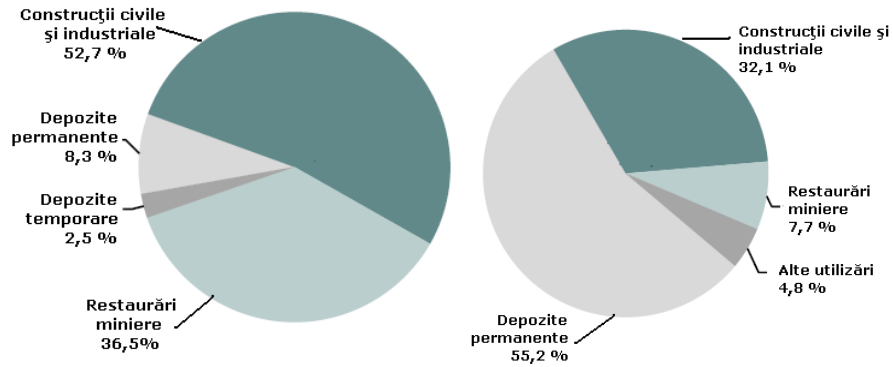
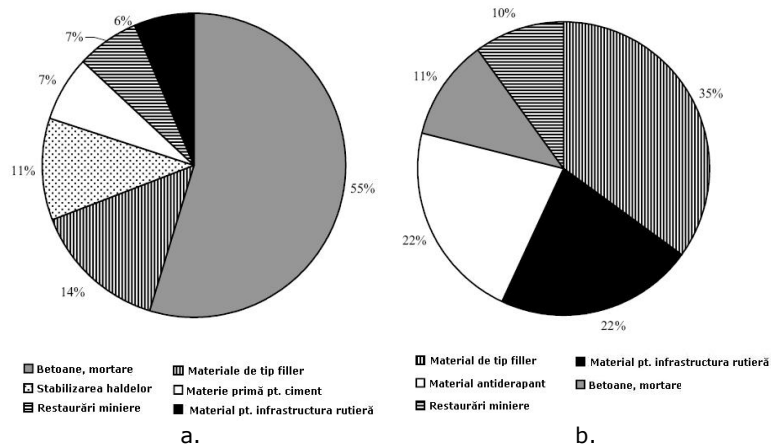


Fig. 2.15. Direcțiile de valorificare a deșeurilor rezultate din arderea cărbunilor în Europa (EU15) și respectiv SUA [171].

Fiecare categorie de deșeu rezultat prin arderea cărbunilor are domenii de utilizare specifice, fapt ilustrat de figura 2.16.



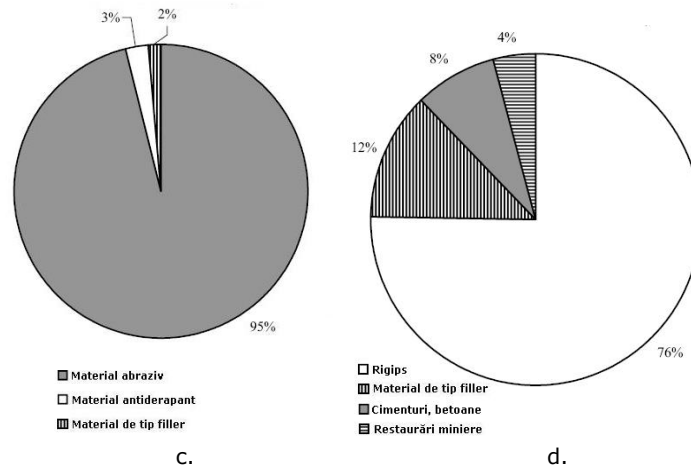


Fig. 2.16. Domeniile de utilizare a principalelor tipuri de deșeurilor rezultate din arderea cărbunilor în anul 2000 [196]:  
 a. cenușa de tip fly ash,  
 b. cenușa de arzător,  
 c. zgura de cazan,  
 d. produse de desulfurare.

În funcție de gradul de expunere al deșeurilor în produsele obținute prin valorificarea acestora se disting două grupe de aplicații:

- utilizarea deșeurilor încapsulate având ca principale destinații:
  - betoanele în care cenușa de tip fly ash substituie parțial cimentul portland în alcătuirea betonului scăzând astfel prețul de fabricație al acestuia [198, 199, 200];
  - aditivi pentru ciment, unde la fabricarea clincherului pot fi folosite atât cenușa de tip fly ash cât și gipsul rezultat la desulfurare;
  - produse tip rigips plecând de la gipsul rezultat la desulfurare care poate înlocui în proporție de 100% gipsul natural;
  - materiale pentru infrastructura drumurilor, în care cenușa de arzător și zgura de cazan pot înlocui parțial nisipul și pietrișul;
- utilizarea deșeurilor neîncapsulate având ca principale destinații:
  - materiale de tip filler pentru întărirea unor soluri friabile pe suprafețe care vor servi în continuare ca terenuri de construcție, șosele etc. În funcție de natura solului, cenușa de arzător și zgura de cazan pot înlocui parțial nisipul și pietrișul. O altă destinație a acestor materiale de umplere o reprezintă restaurările miniere prin rambleierea golurilor rămase în urma unor excavări subterane.
  - materiale pentru stabilizarea haldelor de steril sau a deșeurilor lichide înaintea depozitării acestora în halde, când cenușile (fly ash sau de arzător), pot înlocui alte materiale liante (ciment, var etc.).
  - amendamente pentru sol, prin folosirea gipsului ca îngrășământ, pentru îmbunătățirea permeabilității solurilor argiloase, neutralizarea solurilor acide, etc. [167, 168, 201, 202].

În majoritatea cazurilor, produsele obținute prin valorificarea deșeurilor generate la arderea cărbunilor sunt destinate substituirii unor materii prime naturale, contribuind astfel la conservarea resurselor naturale [203]. De asemenea,

prin înlocuirea parțială (în proporție de până la 35% [204]) a unor materii prime în procesul de obținere al cimentului (al treilea cel mai energofag material după oțel și aluminiu), aceste deșeuri contribuie la economisirea energiei și la scăderea emisiei de dioxid de carbon în atmosferă. Nu în ultimul rând, prin valorificarea acestor deșeuri se reduc suprafețele de depozitare, ceea ce are ca efect pe de-o parte scăderea costurilor de transport de la centrale spre halde, de întreținere și ecologizare și, pe de altă parte redarea acestor terenuri circuitului agricol.

Toate aceste avantaje sunt posibile doar în condițiile în care produsele obținute din deșeurile rezultate la arderea cărbunilor sunt nepericuloase pentru mediu [205, 206]. În acest sens se preferă utilizarea deșeurilor încapsulate, la care riscul solubilizării în timp a unor compuși potențial periculoși este mult mai redus. Ținând cont de ponderea majoritară a cenușii de tip fly ash în deșeurile de combustie, UE a adoptat standardul EN 450 pentru folosirea acesteia în betoane, principala metodă de încapsulare a acestui deșeu [208]. Alternativa de utilizare neîncapsulată a cenușilor și, în special depozitarea acestora în halde, este nedorită, făcând subiectul unor dezbateri și reglementări locale din cauza efectului nociv în timp al poluării apelor freatice și de suprafață de către infiltrările conținând plumb, cadmiu, arsen, seleniu etc., solubilizate din cenuși de către apele meteorice [168, 208, 209].



### 3. STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND IMOBILIZAREA UNOR DEȘEURI ÎN MATRICI VITROASE

#### 3.1. Sticle din cenușă de termocentrală

Cenușa de tip fly ash folosită în studiul experimental provine de la o termocentrală care folosește drept combustibil cărbunele. Compoziția oxidică a cenușii este prezentată în tabelul 3.1 [209]:

Tabelul 3.1. Compoziția oxidică a cenușii folosite

Oxid	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cantitate (% grav.)	46.2	6.23	4.17	3.3	8.6	23.2	8.1

Suprafața specifică BET, determinată cu un aparat Micromeritics ASAP 2020 prin adsorbție de azot, după o prealabilă degazare la 450°C, este de 6.3 m<sup>2</sup>/g.

Oxizii de aluminiu și fier, aflați în cantități importante în cenușă, pot fi folosiți ca și materie primă pentru obținerea de coagulanți pentru tratarea apelor naturale și reziduale [209]. Pentru aceasta, cenușa a fost tratată cu soluții de acid sulfuric de 4 concentrații diferite: 5, 10, 20 și respectiv 30%, pentru un raport solid-lichid de 1:50. Determinările compoziției solului rezultat, realizate prin spectrofotometrie atomică cu ajutorul unui spectrofotometru de absorbție atomică SpectrAA 110 Varian cu cuptor de grafit GTA 110 Varian, sunt prezentate în tabelul 2.2

Tabelul 3.2. Concentrațiile ionilor în soluția de tratare a cenușii cu acid sulfuric.

Concentrația ionică în soluție [%]	Concentrația acidului sulfuric din soluția de extracție			
	5%	10%	20%	30%
Al <sup>3+</sup>	2.20	4.96	6.72	7.54
Fe <sup>3+</sup>	16.67	35.19	44.44	61.11
Ca <sup>2+</sup>	0.02	0.16	0.19	0.14
Mg <sup>2+</sup>	1.07	1.14	1.43	2.00
Na <sup>+</sup>	0.92	1.04	1.12	1.16
K <sup>+</sup>	2.07	3.62	5.29	5.17

Prin deshidratarea în etuvă a acestor soluții de tratare timp de 48 ore la 70°C s-au obținut mase cristaline prezentate în figura 3.1.

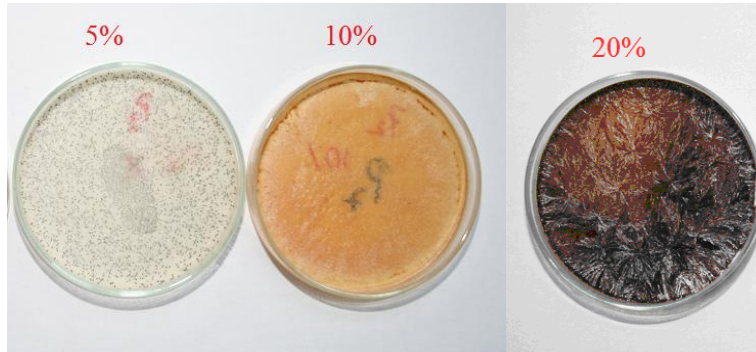


Fig. 3.1. Mase cristalizate din soluțiile de tratare a cenușii cu  $H_2SO_4$  de diferite concentrații.

Principalii constituenți ai acestora, puși în evidență prin difracție RX sunt  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$  și respectiv  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  (fișa JCPDS: 45-1365 și respectiv 28-0495) (figura 3.2)

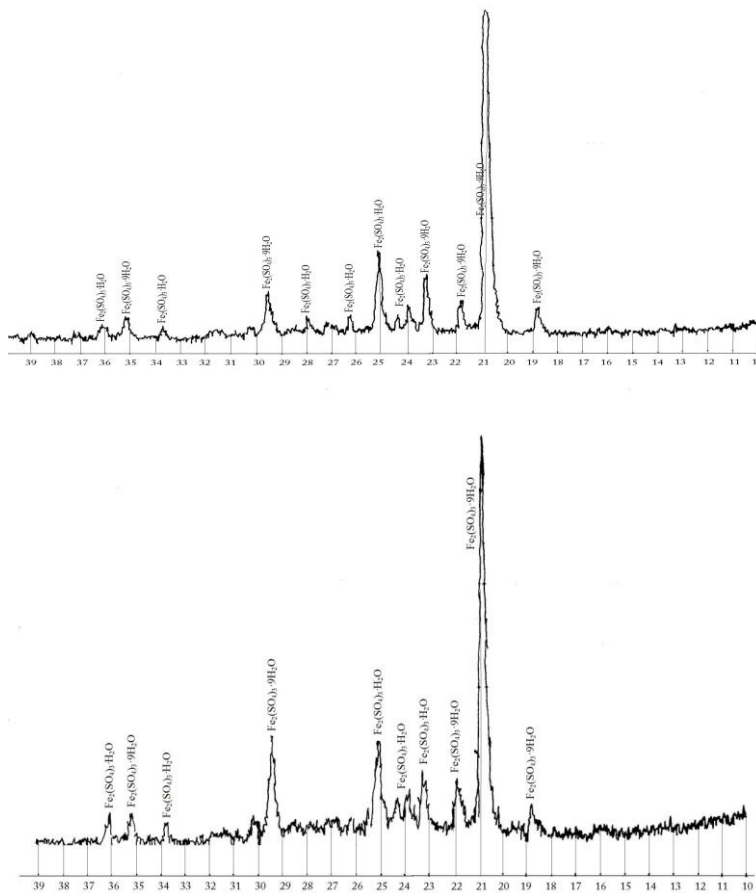


Fig. 3.2. Difractogramele RX realizate pe extractele de cenușă tratată cu soluții de 10%  $H_2SO_4$  și respectiv 20%  $H_2SO_4$ .

În figura 3.3 sunt prezentate imagini microscopice ale acestor cristale, realizate folosind un microscop tip Guangzhou L 2020A dotat cu cameră digitală.

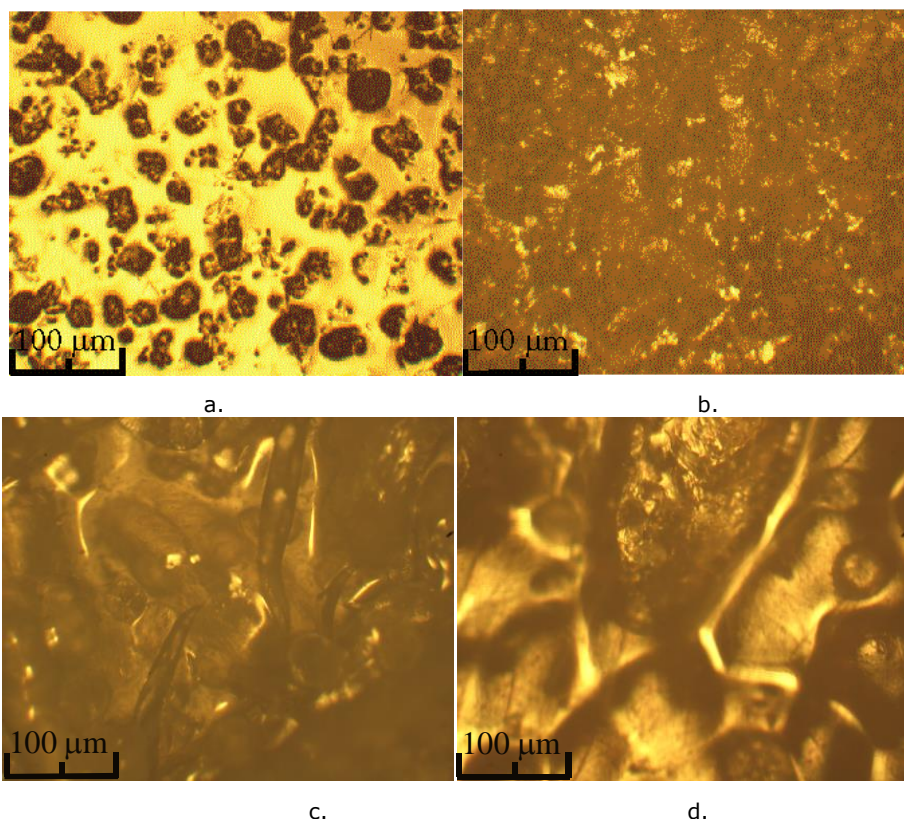


Fig. 3.3. Imagini de microscopie optică prin transparentă (mărire 50x) realizate pe extractele de cenușă tratată cu soluții de:

- a. 5%  $H_2SO_4$ ;
- b. 10%  $H_2SO_4$ ;
- c. 15%  $H_2SO_4$ ;
- d. 20%  $H_2SO_4$ .

Se observă o creștere a dimensiunii cristalelor de sulfat de fier odată cu creșterea concentrației acidului de extracție, datorită unei cantități din ce în ce mai mare de fier extras din cenușă, așa cum rezultă din datele prezentate în tabelul 3.2.

Materialul cristalin rezultat în urma tratării cenușii fost ulterior utilizat pentru obținerea unor coagulanți folosiți la depoluarea apelor uzate menajere, punându-se problema inertizării cenușii rămase în urma procesului de extracție. Temperatura de topire a cenușii, conform datelor din literatură, depășește  $1400^{\circ}C$  [210, 211, 212]. Inertizarea prin vitrificarea cenușii la această temperatură este economic puțin rentabilă, implicând cuptoare speciale și având un pronunțat caracter energofag [213, 214, 215]. Alternativa propusă în continuare pentru încapsularea cenușii este folosirea unor adaosuri cu efect fondant cu scopul reducerii temperaturii de topire. În acest sens s-au folosit trei compuși fondanți: soda, acidul boric și boraxul, în două rapoarte gravimetrice cenușă:fondant 1:1 și respectiv 2:1 atât pentru cenușa netratată cât și pentru cenușa rămasă în urma extragerii compușilor utili pentru

obținerea de coagulanți folosind acidul sulfuric de concentrație 5, 10, 20 și respectiv 30%.

### 3.1.1. Sticle din cenușă și carbonat de sodiu

#### 3.1.1.1. Compoziția oxidică a sticlelor din cenușă și carbonat de sodiu

Compoziția oxidică a sticlelor în care s-a folosit ca fondant carbonat de sodiu este prezentată în tabelele 3.3 și 3.4 pentru cele două rapoarte cenușă:fondant 1:1 și respectiv 2:1.

Tabelul 3.3. Compoziția oxidică a sticlelor obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 1:1.

Proba	Oxid [% molare]							Concentrația $\text{H}_2\text{SO}_4$ de extracție [%]
	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
N1	32.457	44.001	1.870	3.478	6.473	9.587	2.134	0
N2	32.453	44.078	1.861	3.473	6.472	9.565	2.098	5
N3	32.447	44.162	1.854	3.472	6.470	9.537	2.058	10
N4	32.444	44.212	1.846	3.471	6.470	9.519	2.038	20
N5	32.438	44.266	1.846	3.468	6.469	9.510	2.002	30

Tabelul 3.4. Compoziția oxidică a sticlelor obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 2:1.

Proba	Oxid [% molare]							Concentrația $\text{H}_2\text{SO}_4$ de extracție [%]
	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
N6	40.512	30.104	2.334	4.341	8.080	11.967	2.664	0
N7	40.527	30.164	2.324	4.337	8.083	11.945	2.620	5
N8	40.541	30.232	2.316	4.338	8.084	11.916	2.572	10
N9	40.551	30.272	2.307	4.338	8.086	11.898	2.548	20
N10	40.558	30.316	2.308	4.336	8.088	11.890	2.504	30

Compozițiile N1 și N6 au fost realizate folosind cenușa inițială a cărei compoziție oxidică este prezentată în tabelul 3.1 iar pentru restul probelor au fost folosite cenușile rezultate după tratarea prealabilă cu acid sulfuric de diferite concentrații (5, 10, 20 și 30%) cu scopul preparării de coagulanți pentru tratarea apelor.

Topirea s-a realizat în creuzete ceramice neglazurate într-un cuptor electric timp de 90 minute la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  în cazul probelor N1-N5 și respectiv  $1250^\circ\text{C}$  pentru probele N6-N10. Topitura a fost fasonată prin poansonare într-o matriță metalică paralelipipedică și apoi răcită lent pentru detensionare.

### 3.1.1.2. Densitatea sticlelor din cenușă și carbonat de sodiu

Această mărime este în directă corelație cu compoziția exprimată prin parametrul compozițional R și respectiv structura sticlei ilustrată de volumul molar al acesteia:

$$R = \frac{x}{1-x} \quad (3.1)$$

unde x reprezintă fracția molară totală de modificatori din compoziția sticlei.

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (3.2)$$

unde M reprezintă masa molară medie a sticlei și  $\rho$  densitatea acesteia [216, 217].

Densitatea sticlelor sintetizate a fost determinată prin metoda picnometrică folosind apa distilată ca lichid de lucru, prin absorbție sub vid.. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 3.5 și 3.6 și ilustrate grafic în figura 3.4.

Tabelul 3.5. Parametrul compozițional R, densitatea și volumul molar pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 1:1.

Proba	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]
N1	2.081	2.485	26.850
N2	2.081	2.480	26.886
N3	2.082	2.476	26.908
N4	2.082	2.473	26.929
N5	2.083	2.468	26.968

Tabelul 3.5. Parametrul compozițional R, densitatea și volumul molar pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 2:1.

Proba	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]
N6	1.468	2.511	27.039
N7	1.467	2.517	26.953
N8	1.467	2.524	26.853
N9	1.466	2.528	26.797
N10	1.466	2.533	26.726

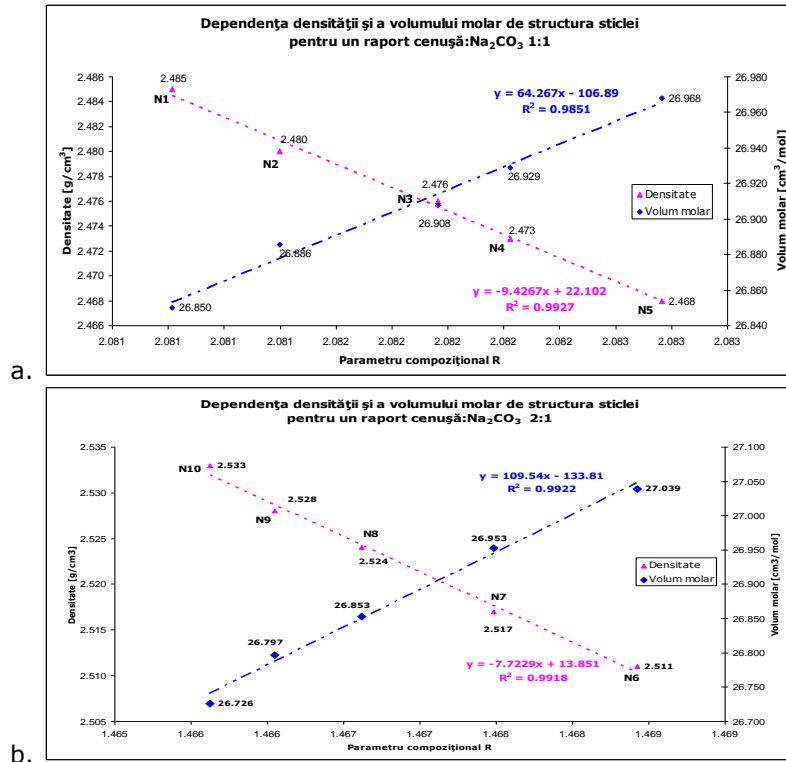


Fig. 3.4. Dependența densității și a volumului molar de parametrul compozițional R pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant:  
 a. la un raport cenușă:fondant 1:1,  
 b. la un raport cenușă:fondant 2:1.

Sticlele N1-N5 având în compoziție o cantitate importantă de oxizi alcalini, prezintă o structură puternic fragmentată a rețelei vitroase și în consecință o scădere a densității odată cu parametrul compozițional R. Creșterea volumului molar indică o creștere a distanțelor interatomice și, în consecință o scădere a compactității structurale concomitent cu fragmentarea matricii vitroase prin apariția unui număr ridicat de oxigeni nepunțați [218].

Sticlele N6-N10, mai bogate în  $\text{SiO}_2$  au o structură mai compactă, fapt sugerat de creșterea densității și respectiv scăderea volumului molar pe domeniul compozițional studiat odată cu scăderea parametrului compozițional R.

Ambele seturi de probe prezintă dependențe cvasiniare ale densității, respectiv volumului molar de parametrul compozițional R, coeficienții de corelare medie pătratică fiind peste 0,99.

### 3.1.1.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor din cenușă și carbonat de sodiu

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate a fost determinată conform standardului ISO 719-1985 [219, 220], în vigoare și în România [221]. Câte două grame din fiecare sticlă, măcinată în prealabil până la o finețe a particulelor între

300-500  $\mu\text{m}$ , au fost menținute în 50 mL apă distilată la o temperatură de 98°C timp de 60 minute. 25 mL din soluția obținută au fost titrați cu HCl de concentrație 0.01 mol/L în prezență de indicator. A fost înregistrat volumul de HCl necesar pentru neutralizare, cantitatea echivalentă de  $\text{Na}_2\text{O}$  extras din sticlă și clasa de stabilitate corespunzătoare fiind stabilite conform tabelului 3.6

Tabelul 3.6. Clasele de stabilitate hidrolitică conform ISO 719-1985 [220]

Volumul de HCl 0.01 mol/L necesar pentru neutralizare [mL/g sticlă]	Cantitatea de $\text{Na}_2\text{O}$ extrasă echivalentă [ $\mu\text{g/g}$ sticlă]	Clasa de stabilitate
<0.10	<31	HGB 1
0.10-0.20	31-62	HGB 2
0.20-0.85	62-264	HGB 3
0.85-2.0	264-620	HGB 4
2.0-3.5	620-1085	HGB 5

Pentru a corela stabilitatea hidrolitică cu compoziția sticlelor s-a folosit factorul de stabilitate  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  dependent de sensibilitatea oxizilor din structura sticlei la atacul apei, calculat conform ecuației 3.3:

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{K}_2\text{O} + \% \text{MgO} + \% \text{CaO} + \% \text{B}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (3.3)$$

unde  $\% \text{M}_x\text{O}_y$  reprezintă cantitatea de oxid în % molare.

Valorile obținute pentru cantitatea de  $\text{Na}_2\text{O}$  echivalent extrasă, factorul de stabilitate  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  și clasa corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 3.7

Tabelul 3.7. Cantitățile echivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$  extrase, factorul de stabilitate și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant

Proba	Pierderea de alcalii ( $\text{Na}_2\text{O}$ /gram sticla) [ $\mu\text{g/g}$ ]	$f_{\text{H}_2\text{O}}$	Clasa de stabilitate
N1	433.65	0.725	HGB 4
N2	439.16	0.725	HGB 4
N3	441.25	0.724	HGB 4
N4	455.50	0.723	HGB 4
N5	455.75	0.723	HGB 4
N6	332.15	1.104	HGB 4
N7	332.45	1.104	HGB 4
N8	335.16	1.103	HGB 4
N9	338.10	1.103	HGB 4
N10	342.15	1.103	HGB 4

Ilustrarea grafică a corelației stabilitate hidrolitică - compoziție, exprimată prin pierderea de alcalii echivalentă și respectiv factorul de stabilitate, este prezentată în figura 3.5.

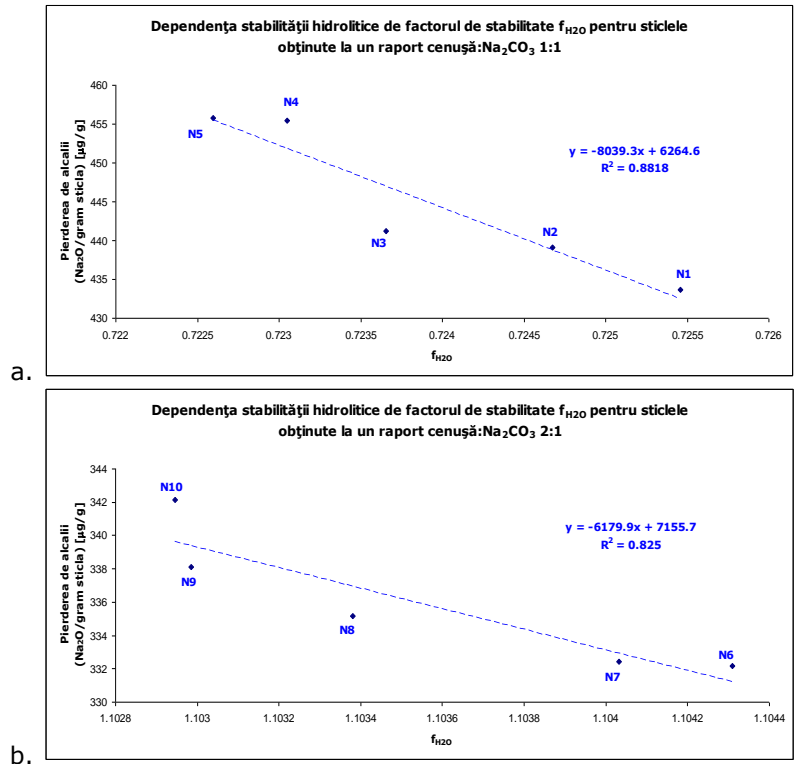


Fig. 3.5. Dependența stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele obținute din cenușă folosind Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ca agent fondant:  
 a. la un raport cenușă:fondant 1:1,  
 b. la un raport cenușă:fondant 2:1.

În ambele cazuri se observă o corelație cvasiliniară între stabilitatea hidrolitică și compoziția sticlelor. Creșterea valorilor factorului de stabilitate dată de prezența în compoziția sticlelor a unei cantități mai mari de oxizi mai puțin sensibili la atacul chimic al apei (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se manifestă printr-o îmbunătățire a stabilității la atacul chimic al apei.

Un al doilea factor care influențează stabilitatea hidrolitică a sticlelor studiate este cantitatea de Na<sub>2</sub>O din compoziția acestora, evoluție prezentată în figura 3.6.



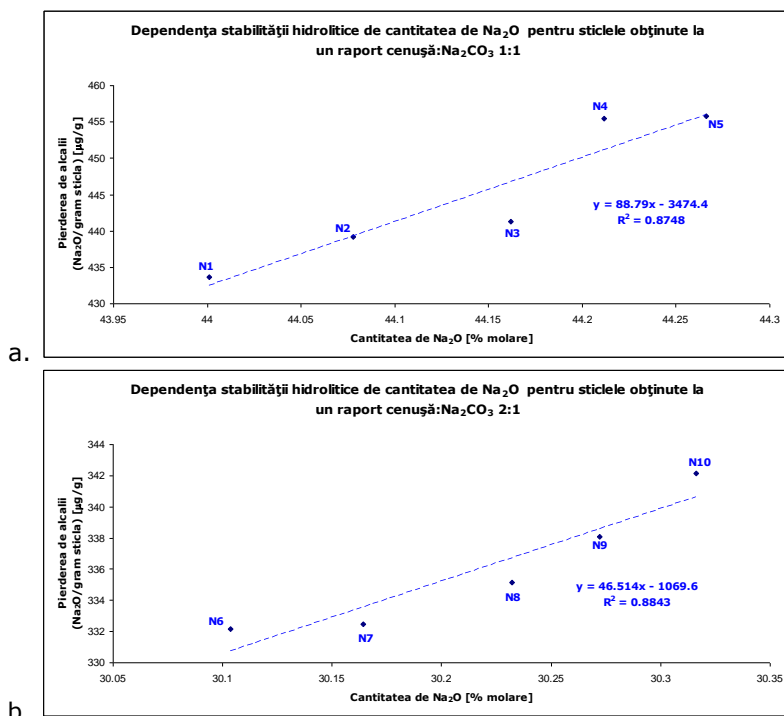


Fig. 3.6. Dependența stabilității hidrolitice de cantitatea de Na<sub>2</sub>O din compoziția sticlelor obținute din cenușă folosind Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ca agent fondant:  
 a. la un raport cenușă:fondant 1:1,  
 b. la un raport cenușă:fondant 2:1.

Evoluția stabilității chimice cu cantitatea de oxid de sodiu din compoziția sticlelor studiate este cvasiliniară. Folosirea factorului de stabilitate, care include și cantitatea de oxid de sodiu (ecuația 3.3), are avantajul de a oferi o imagine a influenței tuturor oxizilor din compoziția sticlei, nu doar al Na<sub>2</sub>O, asupra stabilității hidrolitice, de aceea, în continuare se va urmări doar corelația acestuia cu stabilitatea hidrolitică.

### 3.1.1.4. Rata de solubilizare a sticlelor din cenușă și carbonat de sodiu

Stabilitatea chimică a sticlelor sintetizate a fost exprimată folosind rata de solubilizare a acestora. Probele de sticlă având o suprafață  $S$  și o masă  $m_i$  măsurate în prealabil, au fost imersate în soluții cu pH diferit (5.5, 7.0 și respectiv 8.5), obținute folosind CH<sub>3</sub>COOH și NH<sub>4</sub>OH. Volumul de soluție de atac folosit a fost de 100 mL, menținut constant în timpul determinărilor. Temperatura de lucru a fost de 20°C termenele de efectuare a determinărilor fiind de 1 zi, 14 și respectiv 28 zile. Probele prelevate la termenele menționate anterior au fost spălate cu apă distilată și uscate în etuvă timp de 6 ore la 110°C pentru atingerea masei constante  $m_f$ . Rata de solubilizare a sticlelor a fost calculată cu relația:

70 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

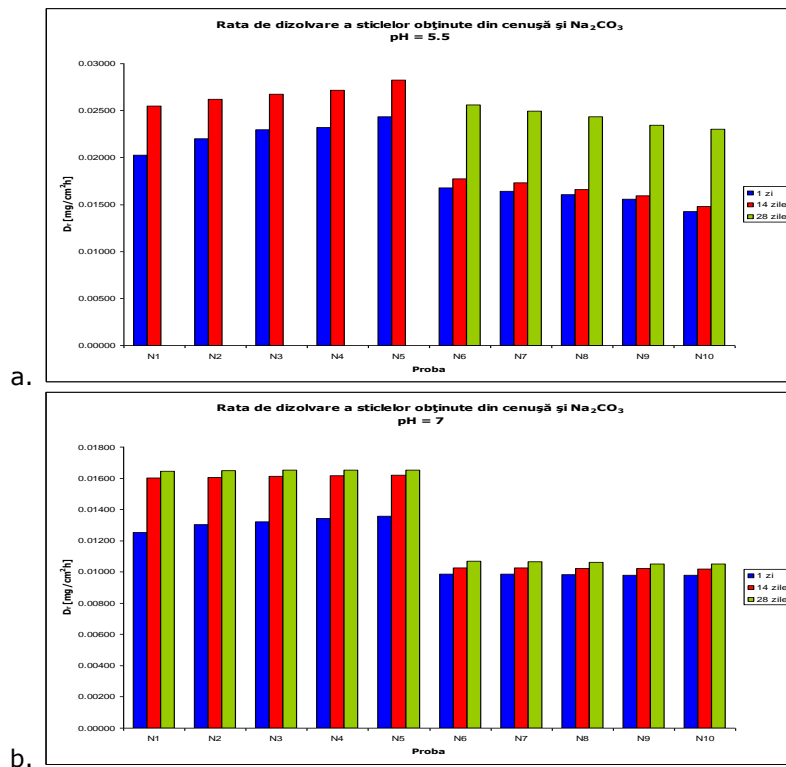
$$D_r = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \text{ [mg/cm}^2\text{h]} \quad (3.4)$$

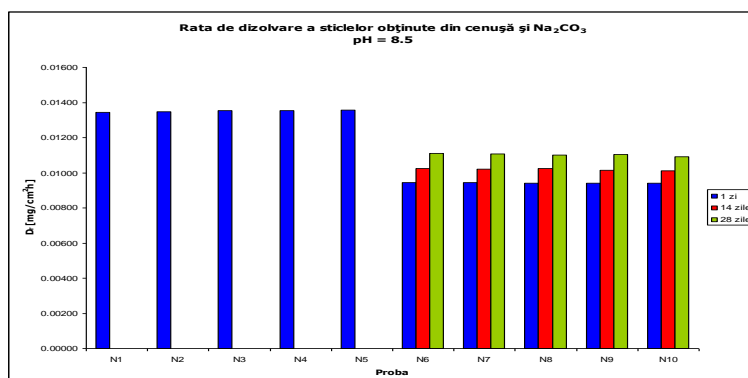
unde  $\Delta m = m_i - m_f$  reprezintă pierderea de masă prin solubilizare, S fiind suprafața probei expusă atacului chimic iar t, timpul cât acesta are loc [222].

Valorile ratei de solubilizare pentru sticlele realizate plecând de la cenușă și  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sunt prezentate în tabelul 3.8 și ilustrate grafic în figura 3.6

Tabelul 3.8. Rata de solubilizare  $D_r$  pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant

Proba	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
N1	0.0202	0.0255		0.0125	0.0160	0.0164	0.0134		
N2	0.0220	0.0262		0.0130	0.0161	0.0165	0.0135		
N3	0.0230	0.0268		0.0132	0.0161	0.0165	0.0135		
N4	0.0232	0.0272		0.0134	0.0162	0.0165	0.0135		
N5	0.0244	0.0283		0.0136	0.0162	0.0165	0.0136		
N6	0.0168	0.0177	0.0256	0.0099	0.0103	0.0107	0.0094	0.0103	0.0111
N7	0.0164	0.0173	0.0250	0.0099	0.0103	0.0107	0.0094	0.0102	0.0111
N8	0.0161	0.0166	0.0243	0.0098	0.0102	0.0106	0.0094	0.0102	0.0110
N9	0.0156	0.0159	0.0234	0.0098	0.0102	0.0105	0.0094	0.0101	0.0110
N10	0.0142	0.0148	0.0230	0.0098	0.0102	0.0105	0.0094	0.0101	0.0109





C.

Fig. 3.7. Dependența ratei de solubilizare a sticlelor obținute din cenușă folosind Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- pH = 5.5,
- pH = 7.0,
- pH = 8.5.

Comportarea acestor probe la agresiune chimică este în strânsă corelație cu compoziția acestora. Prezența unei cantități importante de Na<sub>2</sub>O (tab. 3.3-3.4) crește sensibilitatea acestor sticle la atacul acid, astfel că probele N1-N6 au fost complet corodate după 28 zile. Fragmentarea puternică a rețelei vitroase asociată unei cantități de peste 44 % molare Na<sub>2</sub>O facilitează extragerea SiO<sub>2</sub> din structură în urma atacului mediului bazic, astfel că, încă începând cu termenul de 14 zile, aspectul probelor devine fragil, pulverulent, matricea vitroasă pierzând continuitatea. Probele N6-N10, conținând mai puțin Na<sub>2</sub>O (~ 30 % molare), au o comportare mai bună față de agresiunea chimică a mediilor acid și neutru la cele trei termene față de primele probe dar, atacul mediului bazic le afectează, acestea matizându-se la suprafață.

### 3.1.2. Sticle din cenușă și acid boric

#### 3.1.2.1. Compoziția oxidică a sticlelor din cenușă și acid boric

Compoziția oxidică a sticlelor în care s-a folosit ca fondant acidul boric este prezentată în tabelele 3.9 și 3.10 pentru cele două rapoarte cenușă:fondant 1:1 și 2:1.

Tabelul 3.9. Compoziția oxidică a sticlelor obținute din cenușă folosind H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 1:1.

Proba	Oxid [% molare]								Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de extracție [%]
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
A1	34.445	4.495	1.984	3.691	6.870	10.175	2.265	36.075	0
A2	34.445	4.491	1.975	3.686	6.870	10.152	2.227	36.153	5
A3	34.444	4.490	1.968	3.686	6.868	10.124	2.185	36.236	10
A4	34.443	4.490	1.960	3.685	6.868	10.106	2.164	36.284	20
A5	34.440	4.489	1.960	3.682	6.868	10.097	2.126	36.338	30

## 72 Studii experimentale privind immobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

Tabelul 3.10. Compoziția oxidică a sticlelor obținute din cenușă folosind  $H_3BO_3$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 2:1.

Proba	Oxid [% molare]								Concentrați a $H_2SO_4$ de extracție [%]
	$SiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	$MgO$	$CaO$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$B_2O_3$	
A6	39.967	5.216	2.303	4.282	7.971	11.806	7.526	20.929	0
A7	39.974	5.212	2.292	4.278	7.972	11.782	7.511	20.978	5
A8	39.980	5.212	2.284	4.278	7.973	11.751	7.491	21.030	10
A9	39.987	5.212	2.275	4.278	7.974	11.732	7.479	21.062	20
A10	39.981	5.211	2.276	4.275	7.973	11.721	7.472	21.092	30

Compozițiile A1 și A6 au fost realizate folosind cenușa inițială, netratată, a cărei compoziție oxidică este prezentată în tabelul 3.1 iar pentru restul probelor au fost folosite cenușile rezultate după tratarea prealabilă cu acid sulfuric de diferite concentrații (5, 10, 20 și 30%) cu scopul preparării de coagulanți pentru tratarea apelor.

Topirea s-a realizat în creuzete ceramice neglazurate într-un cuptor electric timp de 90 minute la temperatura de 1200°C.

### 3.1.2.2. Densitatea sticlelor din cenușă și acid boric

Modul de evoluție al densității sticlelor sintetizate și respectiv al volumului molar cu parametrul compozițional R sunt prezentate în tabelele 3.11 și 3.12 și ilustrate grafic în figura 3.8.

Tabelul 3.11. Parametrul compozițional R, densitatea și volumul molar pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $H_3BO_3$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 1:1.

Proba	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]
A1	0.418	2.477	28.219
A2	0.416	2.481	28.156
A3	0.415	2.486	28.080
A4	0.414	2.492	28.002
A5	0.413	2.495	27.954

Tabelul 3.12. Parametrul compozițional R, densitatea și volumul molar pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $H_3BO_3$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 2:1.

Proba	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]
A6	0.642	2.511	29.586
A7	0.641	2.516	29.518
A8	0.639	2.519	29.470
A9	0.638	2.525	29.393
A10	0.637	2.526	29.378

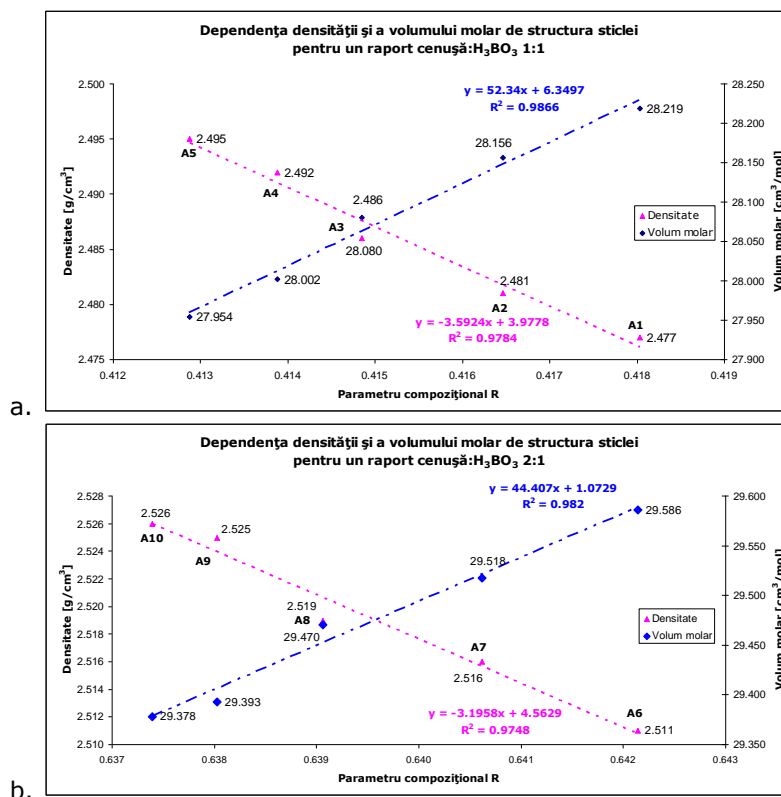


Fig. 3.8. Dependența densității și a volumului molar de structura sticlei pentru un raport cenușă:fondant:

- la un raport cenușă:fondant 1:1,
- la un raport cenușă:fondant 2:1.

Cele două grupuri de sticle prezintă evoluții similare, cvasiliniare ale densității și respectiv volumului molar cu parametrul compozițional R, coeficientul de corelare medie pătratică fiind peste 0,97. Creșterea lui R duce la o scădere a densității și o creștere a volumului molar, consecință a unei scăderi a compactității structurale a sticlelor.

### 3.1.2.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor din cenușă și acid boric

Determinările efectuate în aceleași condiții ca și cele precizate anterior au condus la următoarele valori pentru cantitatea de  $\text{Na}_2\text{O}$  echivalent extrasă, factorul de stabilitate  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  și clasa corespunzătoare, prezentate în tabelul 3.13

74 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

Tabelul 3.13. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase, factorul de stabilitate și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele obținute din cenușă folosind H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ca agent fondant

Proba	Pierderea de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticla) [μg/g]	f <sub>H2O</sub>	Clasa de stabilitate
A1	197.50	0.806	HGB 3
A2	197.85	0.805	HGB 3
A3	199.14	0.804	HGB 3
A4	202.45	0.803	HGB 3
A5	205.17	0.803	HGB 3
A6	133.13	1.074	HGB 3
A7	136.25	1.073	HGB 3
A8	158.57	1.072	HGB 3
A9	165.65	1.071	HGB 3
A10	169.47	1.070	HGB 3

În figura 3.9 este ilustrată grafic corelația stabilitate hidrolitică - compoziție, exprimată prin pierderea de alcalii echivalentă și respectiv factorul de stabilitate:

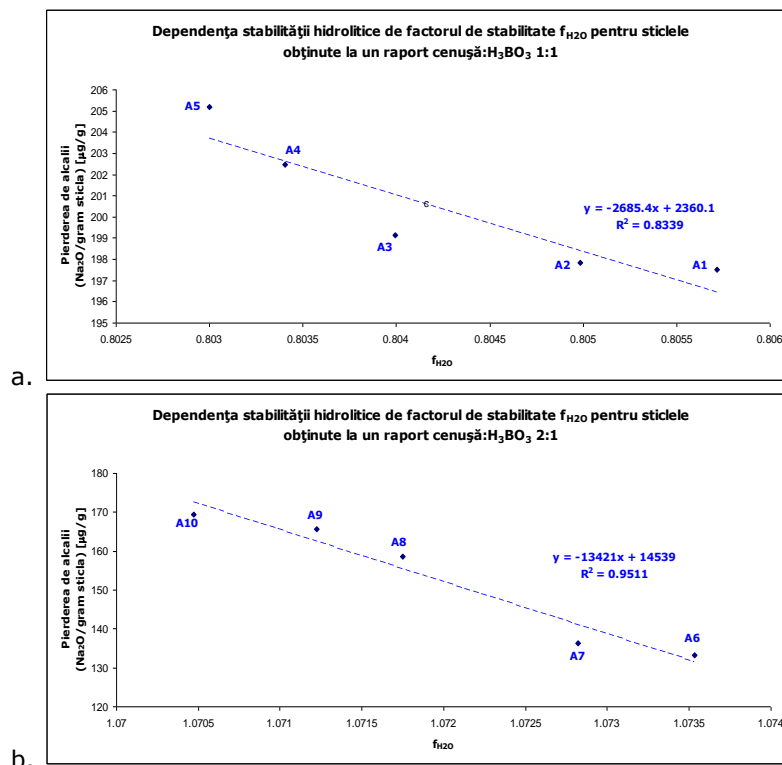


Fig. 3.9. Dependența stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele obținute din cenușă folosind H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ca agent fondant:  
 a. la un raport cenușă:fondant 1:1,  
 b. la un raport cenușă:fondant 2:1.

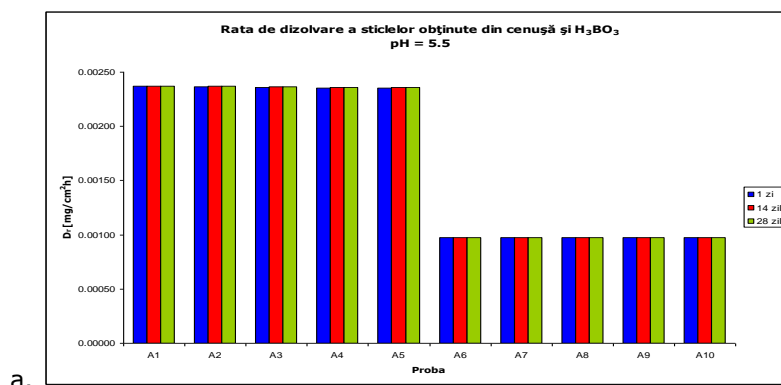
În ambele cazuri se observă un caracter cvasiliniar al variației stabilității hidrolitice cu compoziția sticlelor. Dublarea raportului cenușă:acid boric duce la creșterea valorilor factorului de stabilitate în condițiile scăderii sensibile a cantității de  $B_2O_3$  reflectată printr-o îmbunătățire a stabilității hidrolitice.

### 3.1.2.4. Rata de solubilizare a sticlelor din cenușă și acid boric

Valorile ratei de solubilizare a sticlelor obținute din cenușă de tip fly ash și acid boric, determinate în urma agresiunii chimice a trei medii cu pH 5.5, 7.0 și 8.5 la trei termene (1 zi, 14 și 28 zile) în aceleși condiții ca și cele prezentate în subcapitolul 3.1.1.3. sunt sumarizate în tabelul 3.14 și ilustrate grafic în figura 3.10.

Tabelul 3.14. Rata de solubilizare  $D_f$  pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $H_3BO_3$  ca agent fondant

Proba	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
A1	0.0024	0.0024	0.0024	0.0020	0.0020	0.0021	0.0040	0.0041	0.0043
A2	0.0024	0.0024	0.0024	0.0020	0.0020	0.0021	0.0040	0.0040	0.0043
A3	0.0024	0.0024	0.0024	0.0020	0.0020	0.0021	0.0040	0.0040	0.0043
A4	0.0024	0.0024	0.0024	0.0020	0.0020	0.0020	0.0040	0.0040	0.0043
A5	0.0024	0.0024	0.0024	0.0020	0.0020	0.0020	0.0040	0.0040	0.0043
A6	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0023	0.0024	0.0026
A7	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0023	0.0024	0.0026
A8	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0023	0.0023	0.0026
A9	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0023	0.0023	0.0026
A10	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009	0.0023	0.0023	0.0025



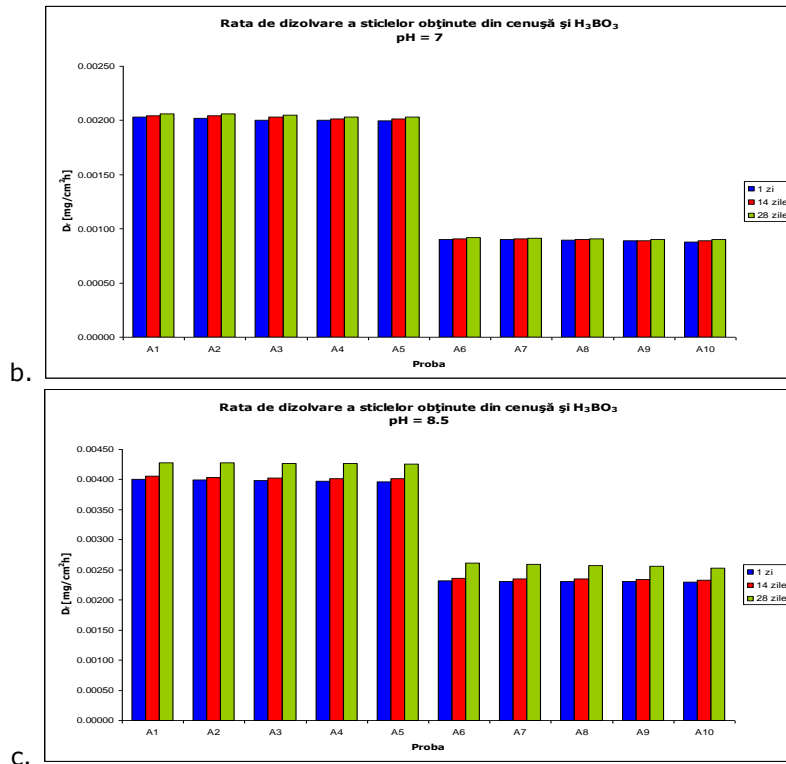


Fig. 3.10. Dependența ratei de solubilizare a sticlelor obținute din cenușă folosind H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- a. pH = 5.5,
- b. pH = 7.0,
- c. pH = 8.5.

Sensibilitatea acestor sticle la agresiune chimică depinde de compoziția lor chimică (tab. 3.9-3.10). Prezența unei cantități importante de oxizi formatori (56-60 % molare SiO<sub>2</sub> și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) stabilizează matricea vitroasă, fapt ce duce la o bună rezistență la agresiune acidă și a mediului neutru la toate cele 3 termene. Mediul bazic, prin acțiunea directă asupra scheletului vitros, sensibilizează structura sticlelor și scade stabilitatea lor chimică. Dublarea proporției de cenușă din compoziția sticlelor duce în toate situațiile la o îmbunătățire a stabilității chimice.



### 3.1.3. Sticle din cenușă și borax

#### 3.1.3.1. Compoziția oxidică a sticlelor din cenușă și borax

Compoziția oxidică a sticlelor în care s-a folosit ca fondant boraxul este prezentată în tabelele 3.15 și 3.16 pentru cele două rapoarte cenușă:fondant 1:1 și respectiv 2:1.

Tabelul 3.15. Compoziția oxidică a sticlelor obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 1:1.

Proba	Oxid [% molare]								Concentrația $\text{H}_2\text{SO}_4$ de extracție [%]
	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	
B1	26.423	20.434	1.522	2.831	5.270	7.805	1.737	33.977	0
B2	26.410	20.458	1.514	2.826	5.267	7.784	1.707	34.034	5
B3	26.394	20.485	1.508	2.825	5.263	7.758	1.674	34.093	10
B4	26.386	20.501	1.501	2.823	5.261	7.742	1.658	34.128	20
B5	26.374	20.519	1.501	2.820	5.259	7.732	1.628	34.167	30

Tabelul 3.16. Compoziția oxidică a sticlelor obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 2:1.

Proba	Oxid [% molare]								Concentrația $\text{H}_2\text{SO}_4$ de extracție [%]
	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	
B6	33.981	15.357	1.958	3.641	6.777	10.038	6.399	21.848	0
B7	33.976	15.374	1.948	3.636	6.776	10.014	6.384	21.892	5
B8	33.968	15.396	1.940	3.635	6.774	9.984	6.365	21.938	10
B9	33.966	15.409	1.933	3.634	6.773	9.966	6.353	21.966	20
B10	33.954	15.420	1.933	3.630	6.771	9.954	6.346	21.993	30

Compozițiile B1 și B6 au fost realizate folosind cenușa inițială a cărei compoziție oxidică este prezentată în tabelul 3.1 iar pentru restul probelor au fost folosite cenușile rezultate după tratarea prealabilă cu acid sulfuric de diferite concentrații (5, 10, 20 și 30%) cu scopul preparării de coagulanți pentru tratarea apelor.

Topirea s-a realizat în creuzete ceramice neglazurate într-un cuptor electric timp de 90 minute la temperatura de 1100°C.

#### 3.1.3.2. Densitatea sticlelor din cenușă și borax

Evoluția densității sticlelor sintetizate și respectiv al volumului molar cu parametrul compozițional R sunt prezentate în tabelele 3.17 și 3.18 și ilustrate grafic în figura 3.11.

**78 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3**

Tabelul 3.17. Parametrul compozițional R, densitatea și volumul molar pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 1:1.

Proba	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]
B1	0.656	2.439	28.111
B2	0.654	2.451	27.959
B3	0.653	2.457	27.875
B4	0.653	2.461	27.821
B5	0.652	2.465	27.764

Tabelul 3.18. Parametrul compozițional R, densitatea și volumul molar pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ca agent fondant la un raport cenușă:fondant 2:1.

Proba	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]
B6	0.791	2.467	29.499
B7	0.790	2.471	29.442
B8	0.789	2.477	29.359
B9	0.788	2.483	29.280
B10	0.787	2.485	29.253

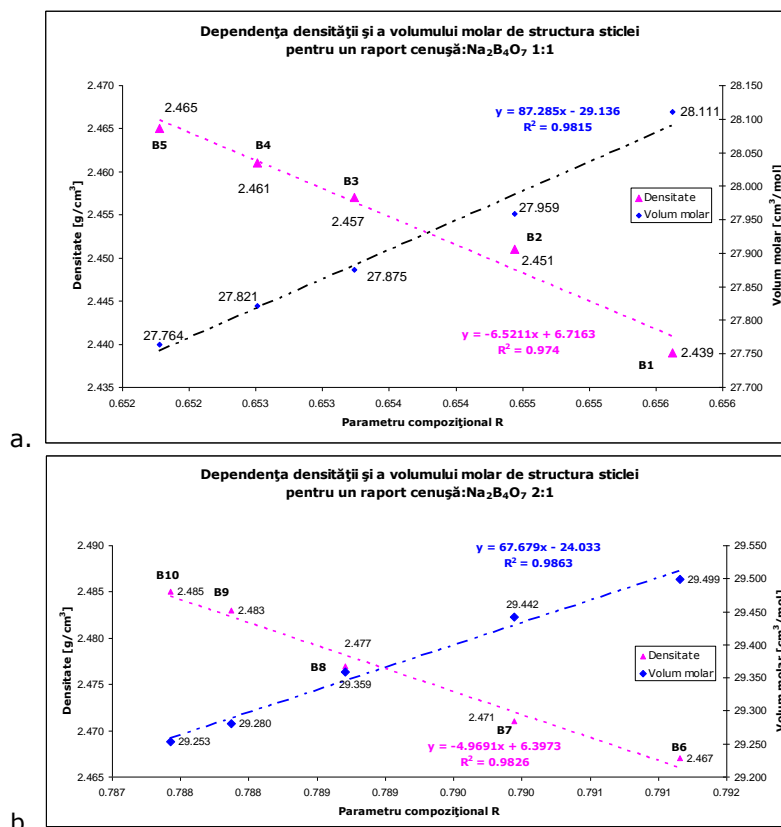


Fig. 3.11. Dependența densității și a volumului molar de parametrul compozițional R pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ca agent fondant:  
 a. la un raport cenușă:fondant 1:1,  
 b. la un raport cenușă:fondant 2:1.

Evoluția densității și respectiv volumului molar pentru cele două grupuri de sticle cu parametrul compozițional R este similară. Odată cu scăderea acestuia apare o compactare a structurii vitroase, fapt sugerat de creșterea densității și scăderea volumului molar, variația celor două mărimi cu compoziția fiind cvasiliniară, coeficienții de corelare depășind 0.97.

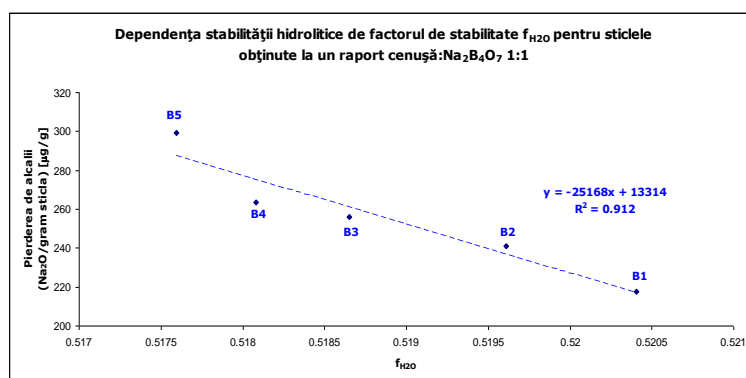
### 3.1.3.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor din cenușă și borax

Determinările realizate în aceleași condiții ca și cele precizate anterior au condus la următoarele valori pentru cantitatea de  $\text{Na}_2\text{O}$  echivalent extrasă, factorul de stabilitate  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  și clasa corespunzătoare, prezentate în tabelul 3.19.

Tabelul 3.19. Cantitățile echivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$  extrase, factorul de stabilitate și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ca agent fondant

Proba	Pierdere de alcalii ( $\text{Na}_2\text{O}$ /gram sticla) [ $\mu\text{g/g}$ ]	$f_{\text{H}_2\text{O}}$	Clasa de stabilitate
B1	217.75	0.520	HGB 3
B2	241.14	0.520	HGB 3
B3	255.87	0.519	HGB 3
B4	263.56	0.518	HGB 3
B5	299.20	0.518	HGB 4
B6	164.40	0.786	HGB 3
B7	165.15	0.785	HGB 3
B8	166.45	0.784	HGB 3
B9	168.33	0.784	HGB 3
B10	170.15	0.783	HGB 3

În figura 3.12 este ilustrată grafic corelația stabilitate hidrolitică - compoziție, exprimată prin pierderea de alcalii echivalentă și respectiv factorul de stabilitate:



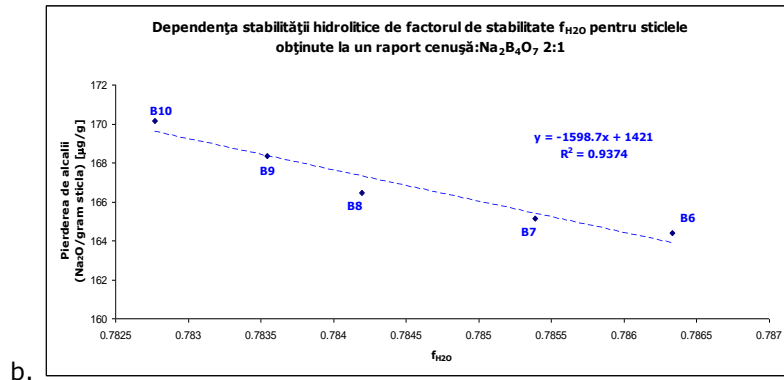


Fig. 3.12. Dependența stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele obținute din cenușă folosind Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ca agent fondant:  
 a. la un raport cenușă:fondant 1:1,  
 b. la un raport cenușă:fondant 2:1.

În ambele cazuri se observă un caracter cvasiliniar al variației stabilității hidrolitice cu compoziția sticlelor. Dublarea proporției de cenușă duce la creșterea valorilor factorului de stabilitate în condițiile scăderii sensibile a cantităților de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Na<sub>2</sub>O simultan cu creșterea celor de SiO<sub>2</sub> și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reflectată printr-o îmbunătățire a stabilității hidrolitice.

### 3.1.3.4. Rata de solubilizare a sticlelor din cenușă și borax

Ratele de solubilizare a sticlelor obținute din cenușă de tip fly ash și borax, determinate în aceleși condiții ca și cele prezentate în subcapitolul 3.1.1.3. sunt prezentate în tabelul 3.20 și ilustrate grafic în figura 3.13.

Tabelul 3.20. Rata de solubilizare  $D_r$  pentru sticlele obținute din cenușă folosind Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ca agent fondant

Proba	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
B1	0.0034	0.0035	0.0035	0.0024	0.0024	0.0026	0.0039	0.0040	0.0041
B2	0.0034	0.0034	0.0035	0.0024	0.0023	0.0024	0.0039	0.0039	0.0040
B3	0.0034	0.0034	0.0033	0.0023	0.0023	0.0023	0.0039	0.0039	0.0040
B4	0.0034	0.0034	0.0033	0.0023	0.0022	0.0023	0.0039	0.0039	0.0040
B5	0.0033	0.0033	0.0032	0.0022	0.0022	0.0023	0.0039	0.0039	0.0040
B6	0.0021	0.0021	0.0021	0.0014	0.0015	0.0015	0.0027	0.0027	0.0029
B7	0.0021	0.0021	0.0022	0.0014	0.0015	0.0015	0.0027	0.0026	0.0028
B8	0.0021	0.0021	0.0021	0.0014	0.0014	0.0015	0.0026	0.0026	0.0027
B9	0.0021	0.0021	0.0021	0.0014	0.0014	0.0014	0.0025	0.0025	0.0027
B10	0.0021	0.0021	0.0021	0.0014	0.0014	0.0014	0.0025	0.0024	0.0026

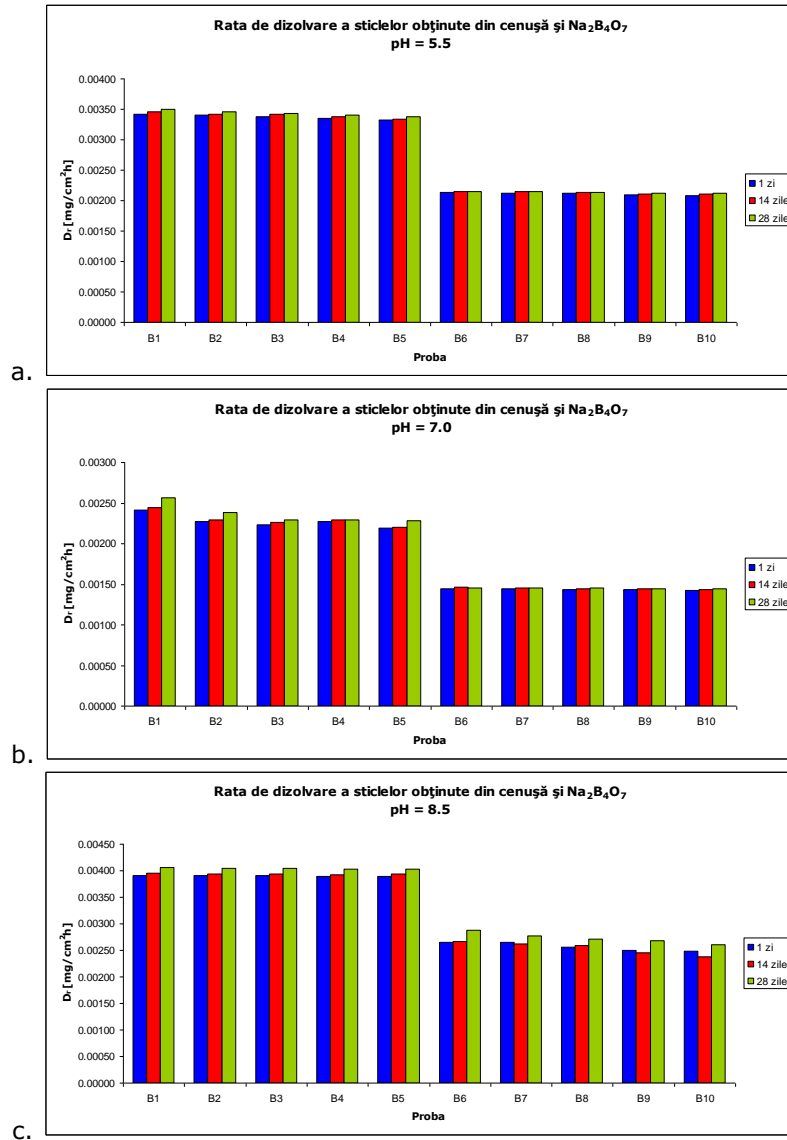


Fig. 3.13. Dependența ratei de solubilizare a sticlelor obținute din cenușă folosind  $H_3BO_3$  de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- pH = 5.5,
- pH = 7.0,
- pH = 8.5.

Stabilitatea chimică a acestor sticle depinde de compoziția lor chimică (tab. 3.15-3.16). Prezența unei cantități importante de  $Na_2O$  (15-20% molare) duce la fragmentarea structurii matricii vitroase, ceea ce are ca efect o scădere a rezistenței la agresiunea mediilor acid și neutru pentru toate cele 3 termene. Mediul bazic, prin acțiunea directă asupra scheletului vitros, sensibilizează structura sticlelor și scade

stabilitatea lor chimică. Dublarea proporției de cenușă din compoziția sticlelor duce în toate situațiile la o îmbunătățire a stabilității chimice.

### **3.1.4. Discuții**

Folosirea unor adaosuri cu efect fondant permite imobilizarea unor cenuși de tip fly ash prin vitrificare în condițiile unei topiri la o temperatură inferioară cele de obținere a zgurii de arzător, cu importante avantaje economice.

Utilizarea carbonatului de sodiu duce la obținerea unei sticle complexe în care principalii oxizi constituenți sunt  $\text{SiO}_2$  (32-40 % molare) și respectiv  $\text{Na}_2\text{O}$  (30-44 % molare). Densitatea acestor sticle variază între 2.468-2.485  $\text{g/cm}^3$  pentru un raport cenușă: $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 1:1 și respectiv 2.511-2.533  $\text{g/cm}^3$  pentru un raport de 2:1. Stabilitatea hidrolitică a acestor sticle este afectată de proporția ridicată de  $\text{Na}_2\text{O}$  în compoziție, astfel că, toate sticlele aparțin clasei de stabilitate HGB 4. Se poate stabili o bună corelație între factorul de stabilitate  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  calculat cu relația 3.3 și stabilitatea hidrolitică exprimată prin pierderea de alcalii, în condițiile menționate în standardul ISO 719-1985. Stabilitatea chimică a acestor sticle este influențată de prezența unei cantități ridicate de oxid alcalin în detrimentul  $\text{SiO}_2$ , astfel că probele pentru care raportul gravimetric cenușă:sodă este 1:1 au fost complet corodate atât în mediu acid la termenul de 28 zile cât și în mediul alcalin, începând cu 14 zile. Structura matricii vitroase a acestor sticle este foarte fragmentată, ceea ce face ca atacul acid, prin dizolvarea preponderentă a oxizilor alcalini să fragilizeze până la distrugere sticla. Mediul bazic atacă în special  $\text{SiO}_2$ , ceea ce duce la dizolvarea scheletului vitros și distrugerea sticlei. Dublarea proporției de cenușă duce la o stabilizare a sticlelor față de atacul acid și neutru, acestea rămânând sensibile la agresiunea mediului alcalin, matizându-se la suprafață la termenul de 28 zile.

Înlocuirea carbonatului de sodiu cu acid boric permite obținerea unor sticle polinare complexe alumino-boro-silicatică, în care cantitățile din principalii oxizi sunt cuprinse între: 10.09-11.81 % molare  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20.93-36.34 % molare  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4.49-5.21 % molare  $\text{Na}_2\text{O}$  și respectiv 34.44-39.99 % molare  $\text{SiO}_2$ . Densitatea sticlelor realizate la un raport cenușă: $\text{H}_3\text{BO}_3$  de 1:1 variază între 2.477-2.495  $\text{g/cm}^3$  și crește la 2.511-2.526  $\text{g/cm}^3$  odată cu dublarea proporției de cenușă. Stabilitatea hidrolitică a acestor sticle este influențată de compoziție, fapt ilustrat prin dependența cvasiliniară de factorul de stabilitate  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ . Oxidul cel mai sensibil la agresiunea apei este  $\text{B}_2\text{O}_3$ , astfel că, prin dublarea raportului cenușă:acid boric, care duce la scăderea cantității de  $\text{B}_2\text{O}_3$  duce la o îmbunătățire a stabilității hidrolitice. Stabilitatea chimică a acestor sticle depinde de raportul între cei doi oxizi formatori de rețea  $\text{SiO}_2$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Atât sticlele corespunzătoare unui raport cenușă: $\text{H}_3\text{BO}_3$  de 1:1 cât și cele având raportul 2:1 sunt puțin sensibile la atacul agresiv al mediilor acid și neutru. Oxidul boric este mai susceptibil de a fi dizolvat de atacul bazic decât  $\text{SiO}_2$ , fapt confirmat de creșterea rezistenței chimice față de agresiune alcalină odată cu dublarea cantității de cenușă și scăderea corespunzătoare a concentrației  $\text{B}_2\text{O}_3$  în favoarea  $\text{SiO}_2$ .

Folosirea boraxului ca adaos fondant duce la obținerea unor sticle având o compoziție complexă alumino-boro-silico-sodică, în care principalii oxizi variază în următoarele limite compoziționale: 7.80-10.04 % molare  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21.85-34.17 % molare  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 15.38-20.52 % molare  $\text{Na}_2\text{O}$  și respectiv 26.37-33.98 % molare  $\text{SiO}_2$ . Densitatea acestor sticle depinde de compoziție, crescând de la 2.439  $\text{g/cm}^3$  la 2.465  $\text{g/cm}^3$  pentru sticlele corespunzătoare unui raport cenușă:borax 1:1. Dublarea cantității de cenușă duce la o creștere a densității sticlelor, cu valori cuprinse între

2.467-2.485 g/cm<sup>3</sup>. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor, într-o dependență cvasiliniară de factorul de stabilitate  $f_{H_2O}$ , corespunde clasei de stabilitate HGB3, pentru toate sticlele cu excepția probei B5, inclusă în clasa HGB 4. Sensibilitatea față de agresivitatea apei în cazul acestor sticle este dată atât de prezența în compoziția acestora a Na<sub>2</sub>O cât și a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fapt confirmat de îmbunătățirea stabilității hidrolitice prin dublarea cantității de cenușă și scăderea corespunzătoare a concentrațiilor celor doi oxizi în compoziția sticlelor. Stabilitatea chimică a sticlelor în mediile acid și neutru este afectată de prezența Na<sub>2</sub>O, care este solubilizat și extras din matricea vitroasă, preponderent în urma agresiunii acide. Rezistența sticlelor la agresivitatea mediului alcalin depinde de raportul SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, acesta din urmă fiind mai sensibil la mediul bazic. Creșterea concentrației de SiO<sub>2</sub> prin dublarea cantității de cenușă folosită la sinteza sticlelor duce la o stabilizare a acestora față de agresiunea alcalină.

Din punct de vedere al condițiilor de sinteză, cel mai eficient agent fondant a fost, așa cum era de așteptat, boraxul. În condițiile menținerii constante a timpului de topire (90 minute) sticlele din grupul B1-B10 au fost perfect elaborate la o temperatură de topire de 1100°C. La aceeași temperatură au fost obținute și sticlele N1-N5, în timp ce pentru topirea sticlelor din grupul N6-N10 a fost necesară o temperatură de topire de 1250°C. Sticlele cu acid boric au fost perfect elaborate prin topirea la o temperatură de 1200°C.

Valorile cele mai ridicate ale densității corespund sticlelor având un raport cenușă:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> și respectiv cenușă:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> de 2:1. Densitatea sticlelor crește odată cu creșterea concentrației H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> folosit pentru extracție odată cu solubilizarea unor cantități din ce în ce mai mari de ioni de fier și concentrarea în cenușă a SiO<sub>2</sub>, principalul oxid formator. Ca urmare, crește coeziunea rețelei vitroase, fapt confirmat de scăderea volumului molar și a distanțelor interatomice. Excepție fac sticlele din grupul N1-N5, care, datorită conținutului mare de Na<sub>2</sub>O au o comportare asemănătoare sticlelor invert. În aceste sticle în care oxizii cu rol modifier sunt majoritari compozițional, structura este puternic fragmentată (fig. 3.14)

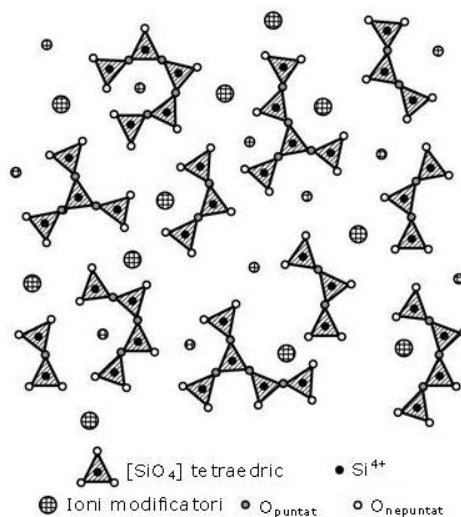


Fig. 3.14. Structura sticlelor tip invert [223]

**84 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3**

Creșterea volumului molar de la proba N1 la N5 indică o creștere a distanței interatomice și, ca urmare o scădere a densității sticlelor .

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate este prezentată comparativ în figura 3.15

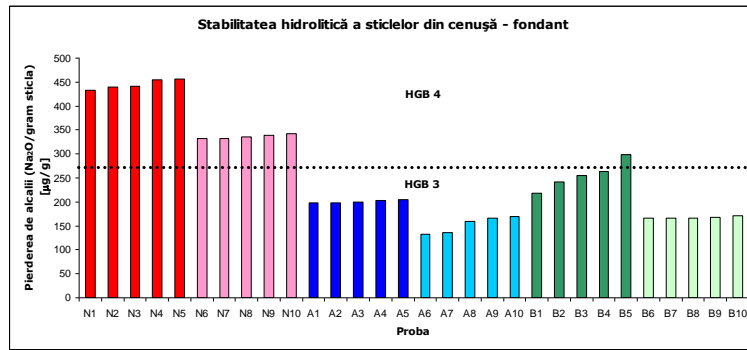
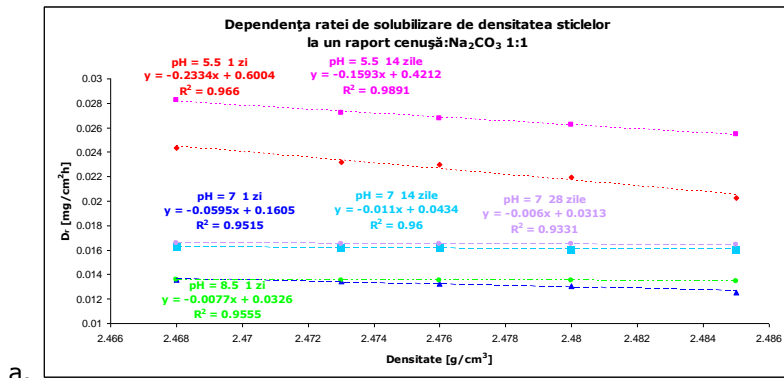


Fig. 3.15. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor obținute plecând de la cenușă de tip fly ash și fondanți

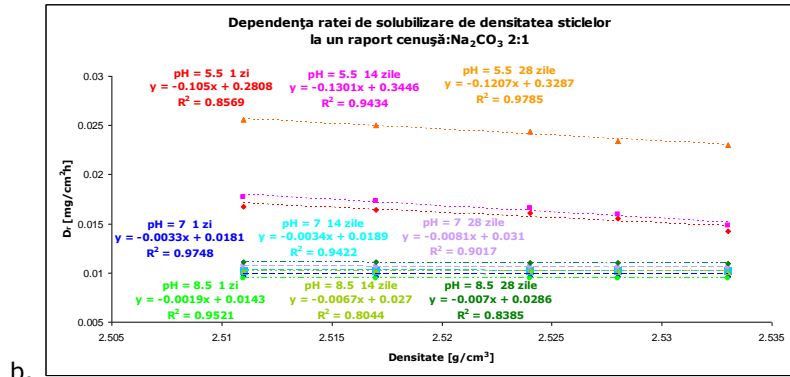
Folosirea carbonatului de sodiu ca și fondant duce la obținerea unor sticle mai puțin stabile la atacul chimic al apei, ele aparținând clasei de stabilitate HGB 4 conform standardului ISO 719-1985. Cu excepția probei B5, folosirea ca adaosuri fondante a acidului boric și respectiv boraxului conduce la sticle incluse în clasa superioară de stabilitate HGB 3. În toate cazurile, dublarea proporției de cenușă, prin creșterea cantității de SiO<sub>2</sub> și deci a coeziunii rețelei vitroase, duce la scăderea sensibilității sticlelor la acțiunea agresivă chimic a apei, fapt confirmat și de corelația bună între factorul de stabilitate  $f_{H_2O}$  și cantitățile de Na<sub>2</sub>O echivante solubilizate.

Stabilitatea chimică a sticlelor depinde în mod esențial de structura acestora. Efectul îmbunătățirii gradului de coeziune al rețelei, exprimat prin densitate asupra stabilității chimice a sticlelor este prezentat în figurile 3.16, 3.17 și 3.18.

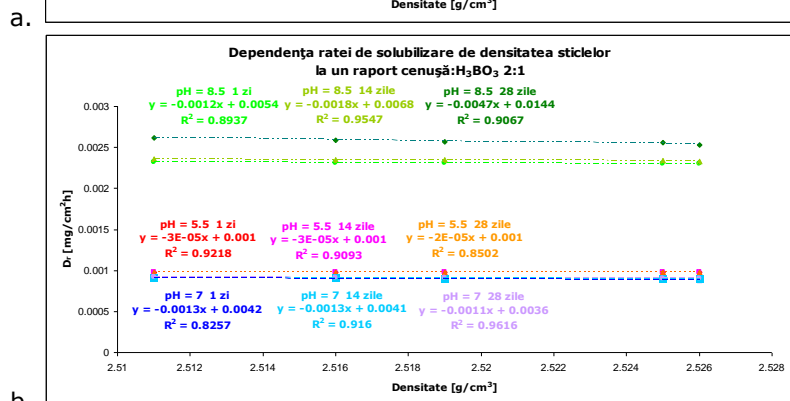
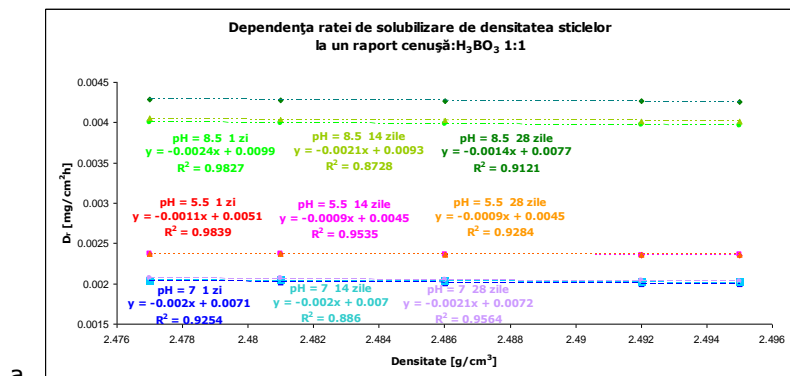


a.





b. Fig. 3.16. Dependența ratei de solubilizare de densitatea sticlelor obținute din cenușă folosind Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ca agent fondant:  
 a. la un raport cenușă:fondant 1:1,  
 b. la un raport cenușă:fondant 2:1.



b. Fig. 3.17. Dependența ratei de solubilizare de densitatea sticlelor obținute din cenușă folosind H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ca agent fondant:  
 a. la un raport cenușă:fondant 1:1,  
 b. la un raport cenușă:fondant 2:1.

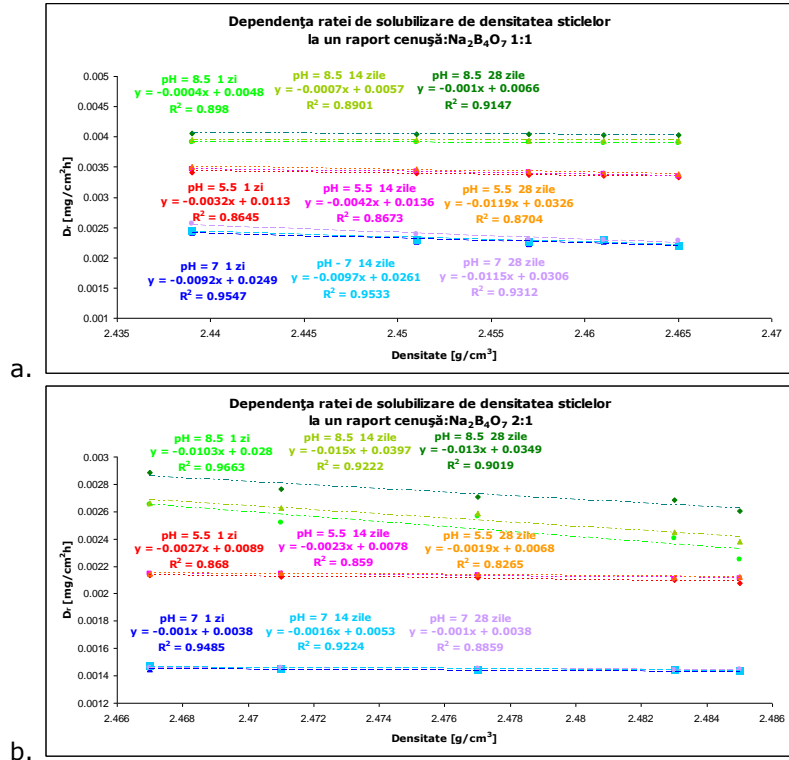


Fig. 3.18. Dependența ratei de solubilizare de densitatea sticlelor obținute din cenușă folosind Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ca agent fondant:  
 a. la un raport cenușă:fondant 1:1,  
 b. la un raport cenușă:fondant 2:1.

Pentru toate sticlele obținute există o corelație cvasiliniară între stabilitatea chimică exprimată prin rata de solubilizare  $D_r$  și gradul de coeziune al matricii vitroase reflectat de densitatea sticlelor, coeficientul de corelare medie pătratică fiind cuprins între 0.8044 și 0.9839. Panta negativă a dreptelor de regresie reflectă influența pozitivă a densității asupra stabilității chimice a sticlelor.

### 3.1.5. Concluzii

Cenușa de tip fly ash poate fi încapsulată prin vitrefiere folosind adaosuri cu efect fondant: carbonat de sodiu, acid boric și borax.

Efectul acestora asupra condițiilor de elaborare a sticlelor este cel mai favorabil în cazul boraxului care introduce simultan doi oxizi fondanți: Na<sub>2</sub>O și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Densitatea sticlelor obținute variază între 2.439 și 2.533 g/cm<sup>3</sup>, fiind apropiată de cea a sticlelor industriale (2.4-2.8 g/cm<sup>3</sup>) [224]. Valoarea densității crește odată cu creșterea concentrației H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> folosit pentru tratamentul cenușii, și cu proporția de cenușă folosită pentru sinteza sticlelor.

Avantajele încapsulării cenușii prin vitrefiere au fost analizate prin prisma stabilității hidrolitice și respectiv chimice a sticlelor. Sticlele în care s-a utilizat boraxul și respectiv acidul boric ca fondanți aparțin clasei de stabilitate HGB 3, cu

excepția probei B5, care este inclusă în clasa HGB 4. Aceleași clase de stabilitate HGB4 îi aparțin sticlele obținute folosind carbonatul de sodiu ca fondant. În toate cazurile, dublarea proporției de cenușă, prin creșterea cantității de  $\text{SiO}_2$  și deci a coeziunii rețelei vitroase, duce la scăderea sensibilității sticlelor la acțiunea agresivă chimică a apei.

Stabilitatea sticlelor la agresivitatea unor medii cu pH diferit (5.5, 7.0 și 8.5) a fost măsurată prin determinarea ratei de solubilitate la trei termene (1, 14 și 28 zile). Aceasta depinde de compoziția sticlei și gradul de coeziune al matricii vitroase, fapt confirmat de dependențele cvasiliniare între rata de solubilizare și densitatea probelor. Acestea sunt mai sensibile la atacul bazic comparativ cu cel al mediilor acid și neutru, stabilitatea chimică fiind influențată de raportul între  $\text{SiO}_2$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  și de cantitatea de oxizi alcalini prezenți în compoziția sticlei.

Principalul avantaj al soluțiilor propuse de vitrificare a cenușilor rezultate în urma procesării prealabile pentru extracția parțială a  $\text{Al}^{3+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  în scopul obținerii unor coagulanți pentru tratarea apelor, este legat de evitarea problemelor aferente reîntoarcerii acestor cenuși în halde după tratarea cu acid sulfuric.

Valorile stabilității hidrolitice și ratei de solubilizare sunt inferioare altor sticle obținute din cenușă [135], fiind necesară o îmbunătățire a acestora în vederea furnizării unei soluții fezabile atât din punct de vedere economic cât și al ecologizării acestui deșeu.

### 3.2. Imobilizarea prin vitrificarea cromului adsorbit pe cenușa de termocentrală

Vitrificarea cenușii de tip fly ash folosind adaosuri cu efect fondant a permis obținerea unor sticle a căror stabilitate chimică este însă redusă în comparație cu sticlele industriale. De aceea, în continuare s-a urmărit îmbunătățirea rezistenței la agresiune chimică a sticlelor folosite ca mediu de inertizare în vederea folosirii acestora pentru obținerea unor produse din sticlă masivă sau sub formă peliculară ca glazuri. Pentru aceasta, alături de cenușă au fost folosite deșeuri de sticlă prezente curent în deșeurile municipale: sticlă de geam, de ambalaj și respectiv menaj. Compoziția oxidică a acestor sticle este prezentată în tabelul 3.21.

Tabelul 3.21. Compoziția oxidică a deșeurilor de sticlă reciclate utilizate

Deșeu de sticlă	Compoziție (% gravimetrice)						
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sticlă ambalaj*	72.00	13.00	-	1.00	12.00	2.00	-
Sticlă menaj*	75.90	14.46	1.21	-	7.43	1.00	-
Sticlă geam [225]	71.86	13.13	0.02	5.64	9.23	0.08	0.04

\* compoziții furnizate de producători

În vederea utilizării, deșeurile de sticlă au fost supuse unui șoc termic, măcinate într-o moară de laborator de tip Pulverisette la un raport material-bile-apă de 1:2:1, uscate în etuvă și apoi clasate, fiind reținută fracțiunea granulometrică corespunzătoare trecerii pe sita cu ochiuri de 100 μm.

Cenușa, având compoziția prezentată în tabelul 3.1, a fost utilizată în procesul de îndepărtare a Cr<sup>6+</sup> dintr-o apă reziduală sintetică cu o concentrație a Cr<sup>6+</sup> de 2.4 g/L. Ca sursă de crom s-a utilizat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Condițiile în care s-a desfășurat procesul de adsorbție au fost:

- pH-ul soluției inițiale egal cu 5;
- timpul de agitare 60 min;
- raportul solid-lichid 1:100.

Eficiența reținerii Cr<sup>6+</sup> în procesul de adsorbție a fost de peste 99%. Inițial, în cenușă nu a fost identificată prezența cromului iar după procesul de adsorbție concentrația Cr<sup>6+</sup> în cenușă a fost de 23.7%. Concentrația cromului în probele studiate a fost determinată cu ajutorul unui spectrofotometru de adsorbție atomică Varian SpectrAA 110.

Cenușa rezultată din procesul de adsorbție a fost uscată în etuvă la 105°C timp de 24 ore făcând obiectul procesului de inertizare ulterior prin vitrefiere.

Adaosurile fondante utilizate pentru reducerea temperaturii de topire au fost soda, acidul boric și respectiv boraxul.

### 3.2.1. Sticle din deșuri de sticlă, cenușă și carbonat de sodiu

#### 3.2.1.1. Compoziția oxidică a sticlelor

Rețetele de obținere a sticlelor sintetizate sunt prezentate în tabelul 3.22

Tabelul 3.22. Rețetele de obținere a sticlelor studiate (raport masic)

Probă	Tip sticlă			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cenușă
	menaj	ambalaj	geam		
SN1	1	-	-	1	1
SN2	-	1	-	1	1
SN3	-	-	1	1	1
SN4	1	-	-	0.5	1.5
SN5	-	1	-	0.5	1.5
SN6	-	-	1	0.5	1.5
SN7	1.5	-	-	0.5	1
SN8	-	1.5	-	0.5	1
SN9	-	-	1.5	0.5	1

Probele SN1-SN9 urmăresc stabilirea unei corelații între raportul deșeu de sticlă:carbonat de sodiu:cenușă asupra capacității de inertizare a cenușii în sticle. În cadrul fiecărei serii de probe a fost urmărit efectul tipului de deșeu de sticlă folosit asupra proprietăților sticlei finale.

Compoziția oxidică a sticlelor obținute este prezentată în tabelul 3.23

Tabelul 3.23. Compoziția oxidică a sticlelor obținute

Probă	Oxid [% molare]							
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SN1	47.724	29.950	1.342	1.935	6.713	5.564	1.187	5.584
SN2	46.038	29.295	1.037	2.512	8.597	5.774	1.183	5.564
SN3	46.848	29.896	1.061	2.300	7.581	5.434	1.211	5.669
SN4	52.314	18.497	1.717	2.675	7.848	7.587	1.642	7.720
SN5	50.744	17.930	1.434	3.205	9.581	7.774	1.636	7.696
SN6	51.572	18.286	1.463	3.022	8.663	7.496	1.670	7.829
SN7	57.749	19.961	1.378	1.786	7.633	5.242	1.096	5.155
SN8	55.368	19.103	0.956	2.585	10.233	5.534	1.091	5.130
SN9	54.449	18.878	0.948	6.237	8.503	4.850	1.082	5.051

Compozițiile prezentate corespund unor sticle polinare complexe având ca și componenți majoritari SiO<sub>2</sub> (46.04-57.75 % molare), Na<sub>2</sub>O (17.93-29.95 % molare) și respectiv CaO (6.71-10.23 % molare).

### 90 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

Topirea s-a realizat în creuzete ceramice neglazurate, într-un cuptor electric timp de 90 minute la temperatura de 1250°C după care topitura a fost fasonată prin poansonare într-o matriță metalică și apoi răcită lent pentru detensionare. Sticlele obținute sunt prezentate în figura 3.19.



Fig. 3.19. Sticlele obținute din deșeuri de sticlă, cenușă și carbonat de sodiu.

Sticlele obținute folosind soda ca fondant sunt incomplet elaborate la temperatura de 1250°C. Gradul de afinare și omogenizare scade odată cu creșterea vâscozității acestor sticle, concomitent cu substituirea sodiei cu cenușă (probele SN4-SN6) și respectiv cu deșeu de sticlă (probele SN7-SN9). Creșterea raportului masic deșeu de sticlă:sodă:cenușă fie în favoarea cenușii la 1:0.25:1.75, fie în favoarea deșeurilor de sticlă la 1.75:0.25:1 duce la obținerea unor sticle foarte vâscoase și neomogene, rezultatele fiind prezentate în figura 3.20.

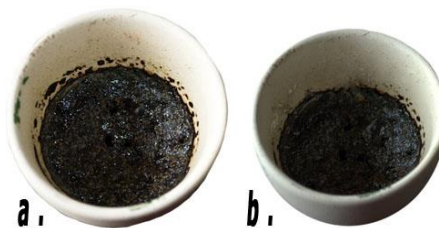
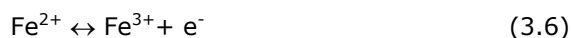


Fig. 3.20. Probele obținute la raportul deșeu de sticlă:carbonat de sodiu:cenușă:  
a. 1:0.25:1.75;  
b. 1.75:0.25:1.

Culoarea acestor sticle este dată de prezența concomitentă a celor doi ioni cromofori: cromul și fierul aflați în echilibru redox:





acest echilibru fiind influențat de factori extrinseci (temperatura de topire, caracterul reducător sau oxidant al atmosferei cuptorului, istoria termică a sticlei etc.) și întrinseci (bazicitatea sticlei) [226]. Bazicitatea optică a sticlelor sintetizate a fost calculată conform relației:

$$\Lambda_{sticla} = \sum x_i \cdot \Lambda_i \quad (3.7)$$

unde:  $x_i$  reprezintă fracția echivalentă din oxidul  $i$  iar  $\Lambda_i$  este bazicitate optică a acestuia [227, 228]. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 3.24.

Bazicitatea ridicată a acestor sticle, datorată prezenței în compoziție a unor cantități importante de  $\text{Na}_2\text{O}$ , deplasează echilibrele redox spre cifra superioară de oxidare, ceea ce, din punct de vedere al culorii corespunde galbenului pentru  $\text{Cr}^{6+}$  și respectiv brun în cazul ionului  $\text{Fe}^{3+}$  [229].

### 3.2.1.2. Densitatea sticlelor

Valorile densității sticlelor sintetizate, determinate prin metoda picnometrică folosind apa distilată ca lichid de lucru sunt prezentate în tabelul 3.24 alături de parametrii compoziționali și volumele molare calculate cu relațiile 3.1 și respectiv 3.2.

Tabelul 3.24. Densitatea, volumul molar, parametrul compozițional R și bazicitatea optică pentru sticlele obținute folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant

Probă	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]	Bazicitate optică
SN1	1.095	2.335	29.576	0.765
SN2	1.172	2.346	29.341	0.769
SN3	1.199	2.305	29.527	0.768
SN4	0.912	2.454	29.351	0.712
SN5	0.971	2.478	28.971	0.716
SN6	0.993	2.446	29.061	0.713
SN7	0.732	2.525	27.032	0.700
SN8	0.806	2.517	26.978	0.707
SN9	0.837	2.508	26.671	0.706

Dependența densității și a volumului molar de compoziția sticlelor caracterizată prin parametrul R este prezentată în figura 3.26, în funcție de tipul deșeurii de sticlă precursor utilizat.

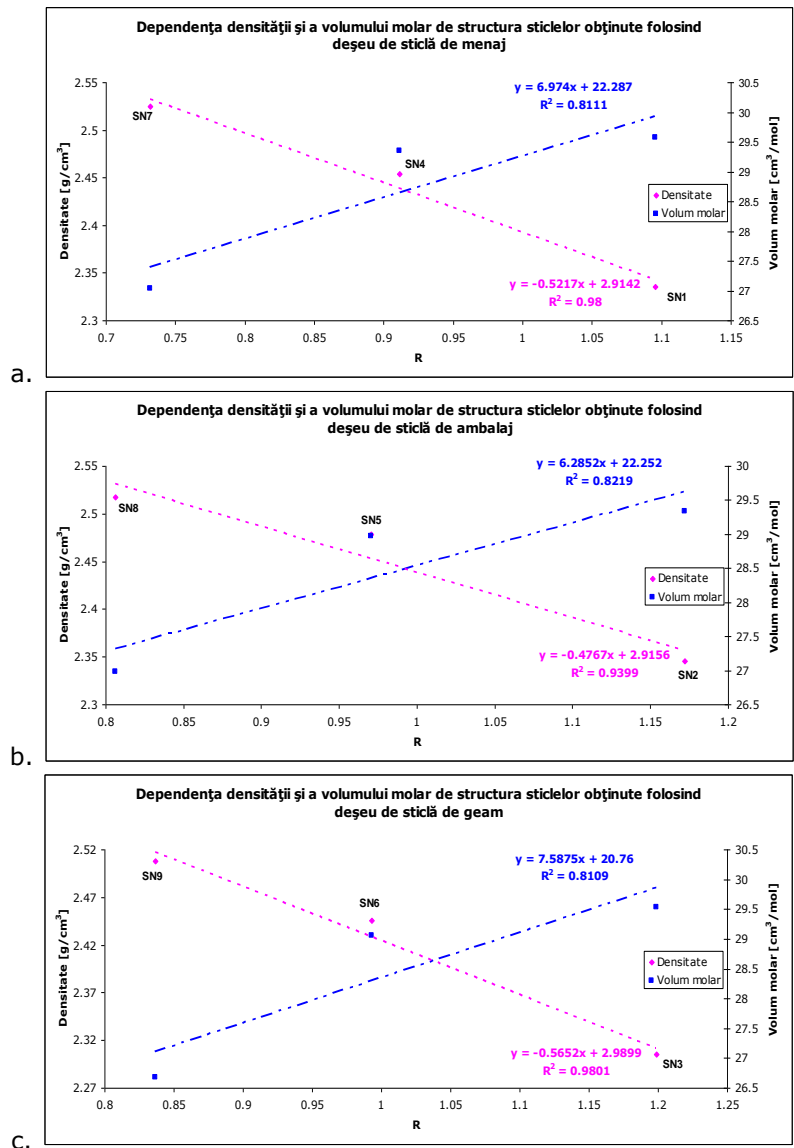


Fig. 3.26. Dependența densității și a volumului molar de parametrul compozițional R pentru sticlele în care s-a folosit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca fondant, obținute din:

- deșeuri de sticlă de menaj;
- deșeuri de sticlă de ambalaj;
- deșeuri de sticlă de geam.

În toate cele trei cazuri dependența densității și volumului molar de compoziția sticlelor este cvasiliniară, coeficienții de corelare medie pătratică fiind cuprinși între 0.811-0.980. Indiferent de tipul de sticlă precursor utilizată, creșterea coeziunii matricii vitroase exprimată prin scăderea valorilor volumului molar odată cu micșorarea distanței dintre ioni duce la creșterea densității sticlei.



### 3.2.1.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate determinată în conformitate cu standardul ISO 719-1985, este prezentată în tabelul 3.25 alături de factorul de stabilitate hidrolitică:

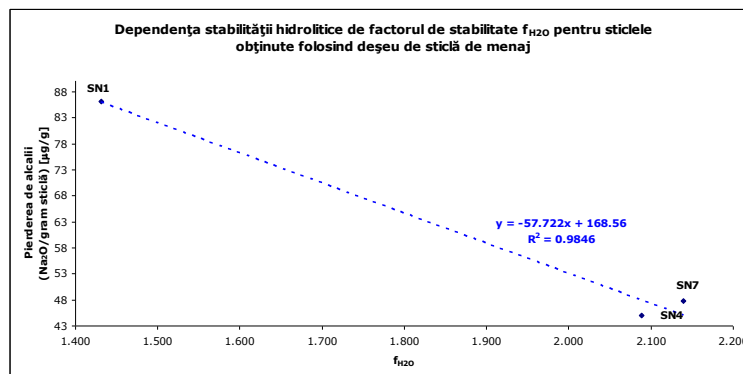
$$f_{H_2O} = \frac{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Cr_2O_3}{\%Na_2O + \%K_2O + \%MgO + \%CaO + \%B_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (3.8)$$

Tabelul 3.25. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase, factorul de stabilitate și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele obținute

Proba	$f_{H_2O}$	Pierderea de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticla) [ $\mu$ g/g]	Clasa de stabilitate
SN1	1.431	86.144	HGB3
SN2	1.346	88.944	HGB3
SN3	1.286	96.290	HGB3
SN4	2.088	45.056	HGB2
SN5	1.960	57.115	HGB2
SN6	1.864	63.051	HGB3
SN7	2.139	47.813	HGB2
SN8	1.944	62.472	HGB3
SN9	1.805	65.168	HGB3

Stabilitatea hidrolitică a acestor sticle, exprimată prin pierderea echivalentă de alcalii, este cuprinsă între 45-96  $\mu$ g/g, ceea ce califică aceste sticle în clasele de stabilitate HGB2 (SN4, SN5 și SN7) și respectiv HGB3 pentru restul probelor. Această sensibilitate ridicată la acțiunea agresivă a apei se datorează cantității mari de Na<sub>2</sub>O introdusă în compoziție de agentul fondant.

Ilustrarea grafică a corelației stabilitate hidrolitică - compoziție pentru aceste probe, în funcție de tipul deșeurii de sticlă precursor folosit este prezentată în figura 3.27.



a.

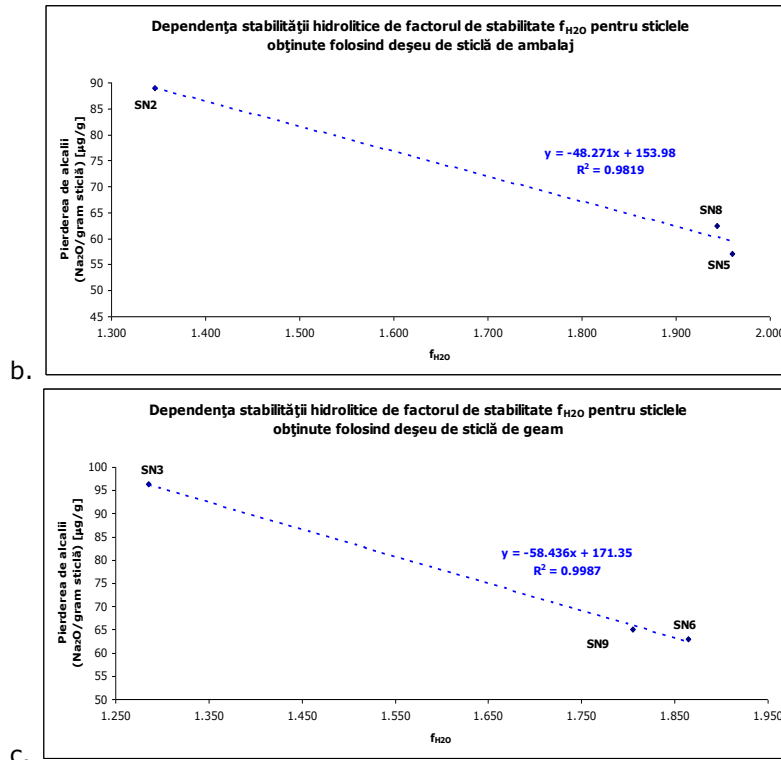


Fig. 3.27. Dependența stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele obținute din:  
 a. deșeuri de sticlă de menaj;  
 b. deșeuri de sticlă de ambalaj;  
 c. deșeuri de sticlă de geam.

În toate cele trei cazuri se observă o corelație cvasiliniară între stabilitatea hidrolitică și compoziția sticlelor, coeficienții de corelare medie pătratică fiind mai mari de 0.981. Creșterea valorilor factorului de stabilitate odată cu scăderea proporției de fondant și creșterea corespunzătoare a adaosului de cenușă sau deșeu de sticlă se manifestă printr-o îmbunătățire a stabilității la atacul apei.

### 3.2.1.4. Rata de solubilizare a sticlelor

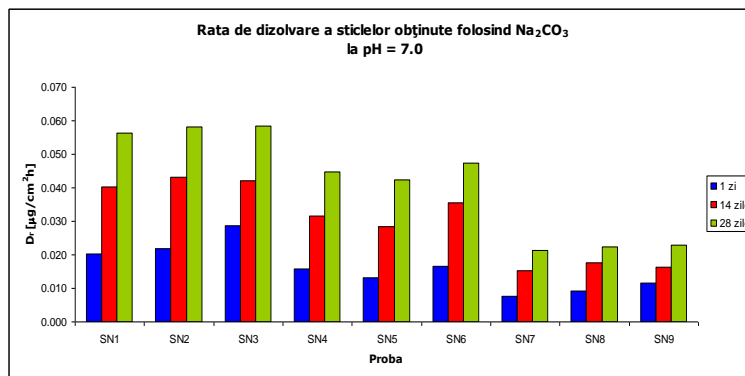
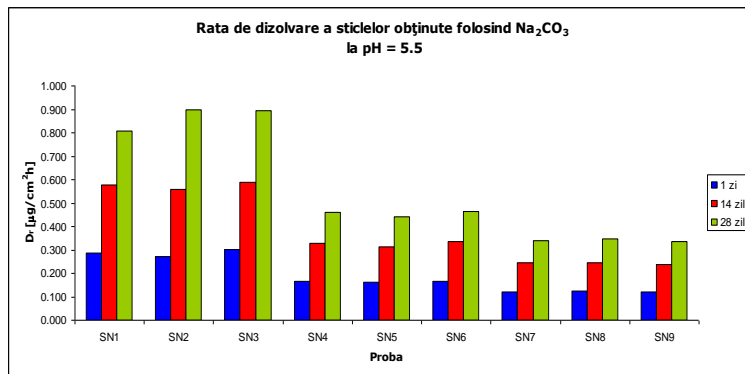
Stabilitatea chimică a sticlelor sintetizate a fost exprimată folosind rata de solubilizare a acestora, calculată cu relația 3.4. S-au folosit trei medii agresive chimic având pH 5.5, 7.0 și respectiv 8.5, termenele de efectuare a determinărilor fiind de 1 zi, 14 și respectiv 28 zile.

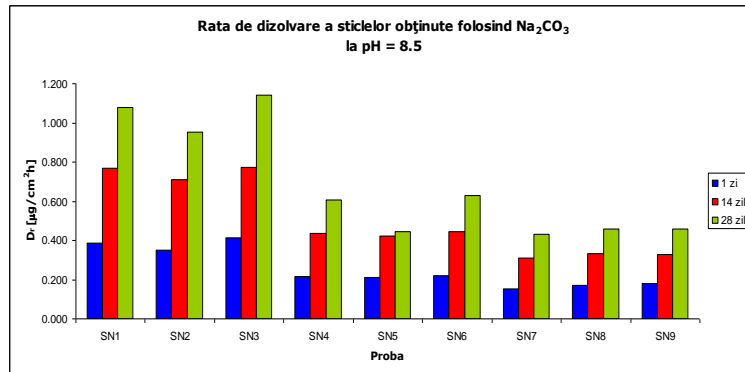
Valorile ratei de solubilizare pentru sticlele realizate plecând de la deșeuri de sticlă, cenușă cu crom și  $Na_2CO_3$  sunt prezentate în tabelul 3.27 și ilustrate grafic în figura 3.26

3.2 – Imobilizarea prin vitrificare a cromului adsorbit 95

Tabelul 3.26. Rata de solubilizare  $D_r$  pentru sticlele obținute folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant

Probă	Rata de solubilizare [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ ]								
	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
SN1	0.288	0.576	0.807	0.020	0.040	0.056	0.385	0.769	1.077
SN2	0.272	0.557	0.898	0.022	0.043	0.058	0.352	0.712	0.955
SN3	0.300	0.588	0.895	0.029	0.042	0.058	0.414	0.773	1.142
SN4	0.165	0.330	0.461	0.016	0.032	0.045	0.217	0.434	0.608
SN5	0.162	0.312	0.443	0.013	0.029	0.042	0.211	0.424	0.446
SN6	0.166	0.334	0.465	0.017	0.035	0.047	0.220	0.443	0.631
SN7	0.122	0.244	0.341	0.008	0.015	0.021	0.155	0.309	0.433
SN8	0.124	0.246	0.346	0.009	0.018	0.022	0.169	0.331	0.460
SN9	0.120	0.240	0.337	0.011	0.016	0.023	0.181	0.330	0.460





C.

Fig. 3.27. Dependența ratei de solubilizare a sticlelor obținute de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- pH = 5.5,
- pH = 7.0,
- pH = 8.5.

Comportarea acestor sticle la agresiune chimică este în strânsă dependență de compoziția acestora. Cantitatea ridicată de Na<sub>2</sub>O (17.79-29.95% molare) crește sensibilitatea acestor sticle la atacul mediilor acid și neutru, rata de solubilizare la termenul de 28 de zile fiind cuprinsă între 0.337-0.898 μg/cm<sup>2</sup>h. Scăderea cantității de fondant prin adaos de cenușă (probele S4-S6) sau deșeu de sticlă (probele S7-S9), duce la o scădere a fragmentării rețelei vitroase consecutiv cu scăderea cantității de Na<sub>2</sub>O și, ca urmare la o îmbunătățire a stabilității chimice la atacul acid și al mediului neutru. O comportare similară se înregistrează și în mediu bazic, toate sticlele fiind mai sensibile la agresiune alcalină. Aceasta are loc direct asupra scheletului vitros, sensibilitatea sticlelor fiind dată de coeziunea rețelei de SiO<sub>2</sub>.

### 3.2.1.5. Imobilizarea cromului în matricea vitroasă

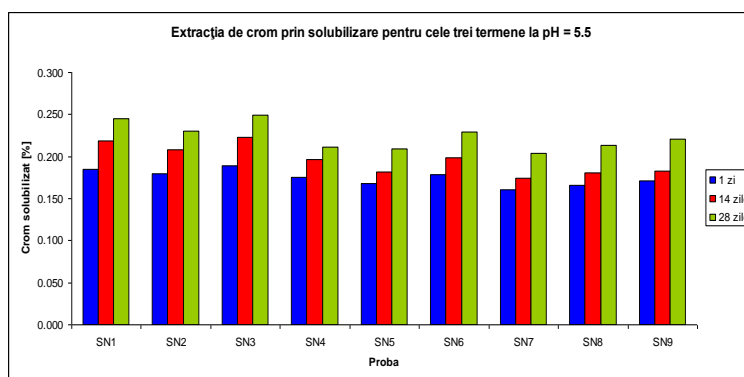
Capacitatea de imobilizare a cromului în sticlă a fost determinată conform American Extraction Procedure Toxicity Test [222], folosind trei medii agresive chimic având pH diferite: 5.5, 7.0 și 8.5. Prepararea acestora s-a realizat folosind o soluție de 2,5 % acid acetic, pH soluției, măsurat cu un pH-metru digital tip E-500, fiind reglat prin adaosul de soluție de NH<sub>4</sub>OH. S-au folosit câte 2 g din fiecare sticlă care au fost imersate complet în soluție, termenele de prelevare a extractelor fiind de 1 zi, 14 și respectiv 28 zile. Temperatura de lucru pe perioada testelor a fost menținută constantă la valoarea 20 ± 2°C. Concentrația Cr<sup>3+</sup> în extract a fost determinată folosind un spectrofotometru atomic tip Varian SpectrAA 110.

Cantitățile de crom extrase de cele trei medii agresive chimic, exprimate în procente de crom solubilizat din totalul existent în compoziția sticlei sunt prezentate în tabelul 3.28 și ilustrate grafic în figura 3.27.

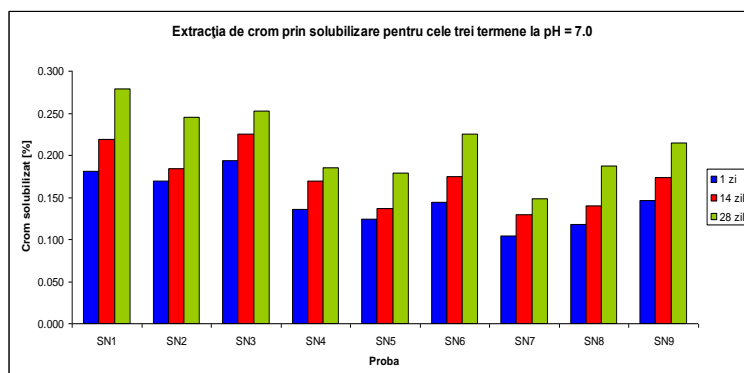
### 3.2 – Imobilizarea prin vitrificare a cromului adsorbit 97

Tabelul 3.27. Solubilizarea cromului din sticlele obținute folosind  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca agent fondant

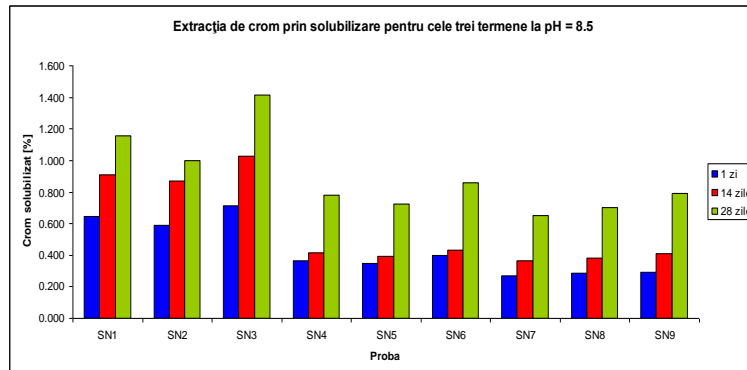
Probă	Crom solubilizat [%]								
	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
SN1	0.185	0.219	0.245	0.181	0.219	0.279	0.644	0.910	1.155
SN2	0.180	0.208	0.230	0.170	0.185	0.245	0.589	0.873	0.998
SN3	0.189	0.223	0.249	0.194	0.225	0.253	0.713	1.026	1.412
SN4	0.175	0.197	0.212	0.135	0.170	0.186	0.367	0.415	0.781
SN5	0.168	0.182	0.209	0.124	0.137	0.179	0.350	0.393	0.722
SN6	0.178	0.198	0.229	0.145	0.175	0.225	0.399	0.434	0.861
SN7	0.161	0.174	0.204	0.105	0.129	0.148	0.268	0.367	0.651
SN8	0.166	0.180	0.213	0.118	0.140	0.187	0.287	0.384	0.702
SN9	0.171	0.183	0.221	0.147	0.173	0.215	0.295	0.411	0.789



a.



b.



C.

Fig. 3.28. Dependența cantității de crom solubilizate din sticlele obținute de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- pH = 5.5,
- pH = 7.0,
- pH = 8.5.

Pierderile de crom în urma atacului chimic al celor trei medii agresive sunt cuprinse între 0.204 și 1.155 % din totalul existent în compoziția acestora, după 28 de zile. Valorile relativ ridicate ale pierderilor de crom se explică prin structura fragmentată a acestor sticle, datorată cantității mari de  $\text{Na}_2\text{O}$  cu efect modificador tipic introdus odată cu agentul fondant.

Capacitatea de inertizare a cromului prin reținerea acestuia în sticle depinde de compoziția acestora, comportarea fiind similară cu cea discutată anterior în cadrul stabilității chimice. Toate sticlele prezintă o capacitate de retenție a cromului superioară în cazul atacului chimic al mediilor neutru și acid comparativ cu mediul bazic.

Substituirea parțială a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cu cenușă și respectiv cu deșeuri de sticlă are un efect favorabil asupra fixării cromului prin creșterea coeziunii matricii vitroase odată cu scăderea cantității de  $\text{Na}_2\text{O}$  și creșterea cantității de  $\text{SiO}_2$  din compoziția sticlelor.

### 3.2.2. Sticle din deșeuri de sticlă, cenușă și acid boric

#### 3.2.2.1. Compoziția oxidică a sticlelor

Rezultatele anterioare nesatisfăcătoare în ceea ce privește capacitatea de reținere a cromului în sticlele obținute plecând de la deșeuri de sticlă, carbonat de sodiu și cenușă provenită din procesul de îndepărtare a  $\text{Cr}^{6+}$  dintr-o apă sintetică reziduală au dus la înlocuirea fondantului cu acid boric. Rețetele de obținere a sticlelor sintetizate sunt prezentate în tabelul 3.28

Tabelul 3.28. Rețetele de obținere a sticlelor studiate (raport masic)

Probă	Tip sticlă			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Cenușă
	menaj	ambalaj	geam		
SA1	1	-	-	1	1
SA2	-	1	-	1	1
SA3	-	-	1	1	1
SA4	1	-	-	0.5	1.5
SA5	-	1	-	0.5	1.5
SA6	-	-	1	0.5	1.5
SA7	1.5	-	-	0.5	1
SA8	-	1.5	-	0.5	1
SA9	-	-	1.5	0.5	1

Probele SA1-SA9 urmăresc efectul raportului deșeu de sticlă:acid boric:cenușă asupra capacității de inertizare a cenușii prin vitrefiere. În cadrul fiecărei serii de probe s-a urmărit efectul tipului de deșeu de sticlă folosit asupra proprietăților sticlei obținute.

Compoziția oxidică a sticlelor obținute este prezentată în tabelul 3.29

Tabelul 3.29. Compoziția oxidică a sticlelor obținute

Probă	Oxid [% molare]								
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SA1	49.308	8.086	1.387	1.999	6.936	5.749	1.227	5.769	19.540
SA2	47.560	7.488	1.071	2.595	8.881	5.965	1.222	5.748	19.470
SA3	48.427	7.685	1.097	2.377	7.836	5.617	1.252	5.860	19.848
SA4	53.100	8.425	1.743	2.715	7.966	7.701	1.666	7.836	8.848
SA5	51.504	7.882	1.455	3.253	9.724	7.890	1.661	7.811	8.819
SA6	52.357	8.067	1.486	3.068	8.795	7.610	1.696	7.948	8.974
SA7	58.618	9.896	1.399	1.813	7.748	5.321	1.112	5.232	8.861
SA8	56.197	9.075	0.970	2.624	10.387	5.617	1.107	5.206	8.817
SA9	55.252	9.002	0.962	6.329	8.629	4.922	1.098	5.126	8.681

Compozițiile prezentate corespund unor sticle boro-silicatică polinare complexe având ca și componenți majoritari SiO<sub>2</sub> (47.56-58.62 % molare), și respectiv B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.68-19.85 % molare).

Topirea s-a realizat în creuzete ceramice neglazurate într-un cuptor electric timp de 90 minute la temperatura de 1250°C după care topitura a fost fasonată prin poansonare într-o matrită metalică și apoi răcită lent pentru detensionare. Sticlele obținute sunt prezentate în figura 3.29.

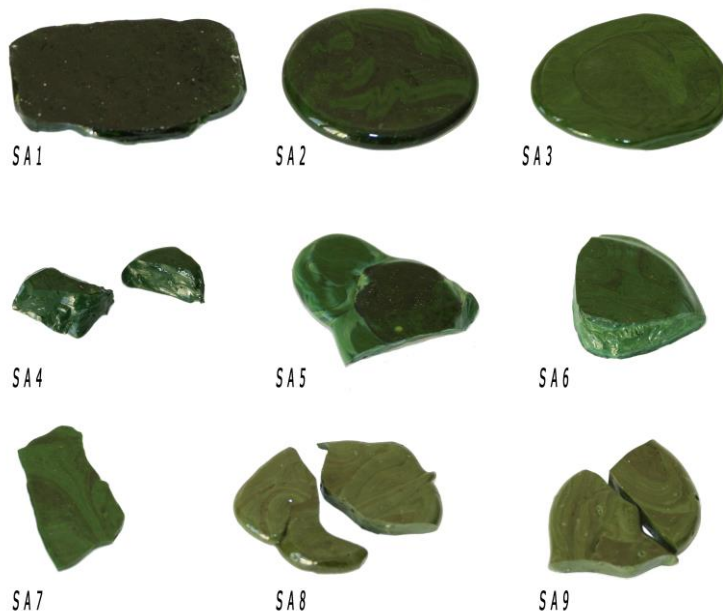


Fig. 3.29. Sticlele obținute din deșeuri de sticlă, cenușă și acid boric.

Sticlele obținute folosind acidul boric ca agent fondant sunt incomplet omogenizate la temperatura de 1250°C. Gradul de omogenizare scade odată cu creșterea vâscozității sticlelor, concomitent cu substituirea fondantului cu cenușă (probele SA4-SA6) și respectiv cu deșeu de sticlă (probele SA7-SA9). Creșterea raportului masic deșeu de sticlă:acid boric:cenușă fie în favoarea cenușii la 1:0.25:1.75, fie în favoarea deșeurilor de sticlă la 1.75:0.25:1 duce la obținerea unor sticle foarte vâscoase și incomplet elaborate, rezultatele fiind prezentate în figura 3.30.

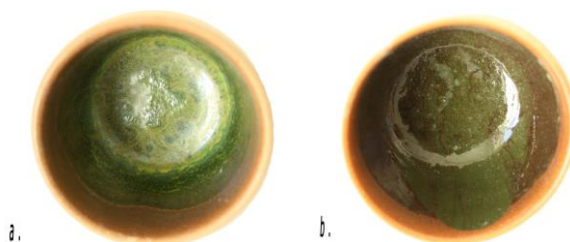


Fig. 3.30. Probele obținute la raportul deșeu de sticlă:acid boric:cenușă:  
a. 1:0.25:1.75;  
b. 1.75:0.25:1.

Culoarea probelor obținute poate fi explicată urmărind modul în care bazicitatea sticlelor, dependentă de compoziția acestora, influențează deplasarea echilibrului redox a celor doi ioni cromofori. În tabelul 3.30 sunt prezentate valorile bazicității optice a sticlelor sintetizate, calculate cu relația 3.7



Bazicitatea mai redusă a acestor sticle comparativ cu setul SN1-SN9, datorată prezenței în compoziție a unor cantități ridicate de  $\text{SiO}_2$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  și relativ scăzute de  $\text{Na}_2\text{O}$ , deplasează echilibrele redox spre cifra inferioară de oxidare, ceea ce corespunde cromatic culorii verzi pentru  $\text{Cr}^{3+}$  și respectiv slab verzui în cazul ionului  $\text{Fe}^{2+}$  [230].

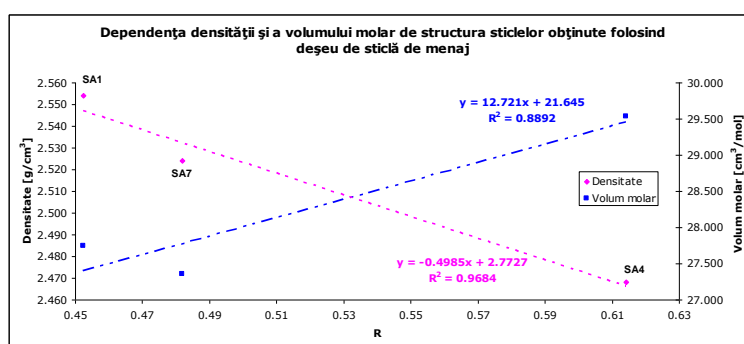
### 3.2.2.2. Densitatea sticlelor

Densitatea sticlelor obținute folosind  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ca fondant alături de cenușa conținând crom și de cele trei tipuri de deșeuri de sticlă sunt prezentate în tabelul 3.32 alături de valorile calculate ale parametrului compozițional R și respectiv ale volumului molar.

Tabelul 3.30. Densitatea, volumul molar, parametrul compozițional R și bazicitatea optică pentru sticlele obținute folosind  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ca agent fondant

Probă	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]	Bazicitate optică
SA1	0.452	2.554	27.744	0.610
SA2	0.492	2.551	27.676	0.616
SA3	0.510	2.537	27.511	0.611
SA4	0.614	2.468	29.536	0.641
SA5	0.658	2.466	29.463	0.645
SA6	0.677	2.447	29.384	0.642
SA7	0.482	2.524	27.357	0.629
SA8	0.538	2.519	27.276	0.636
SA9	0.564	2.501	27.047	0.637

Dependența de compoziție, cuantificată prin parametrul R, a densității și respectiv volumului molar este prezentată în figura 3.31, în funcție de tipul deșeurii de sticlă precursor utilizat.



a.

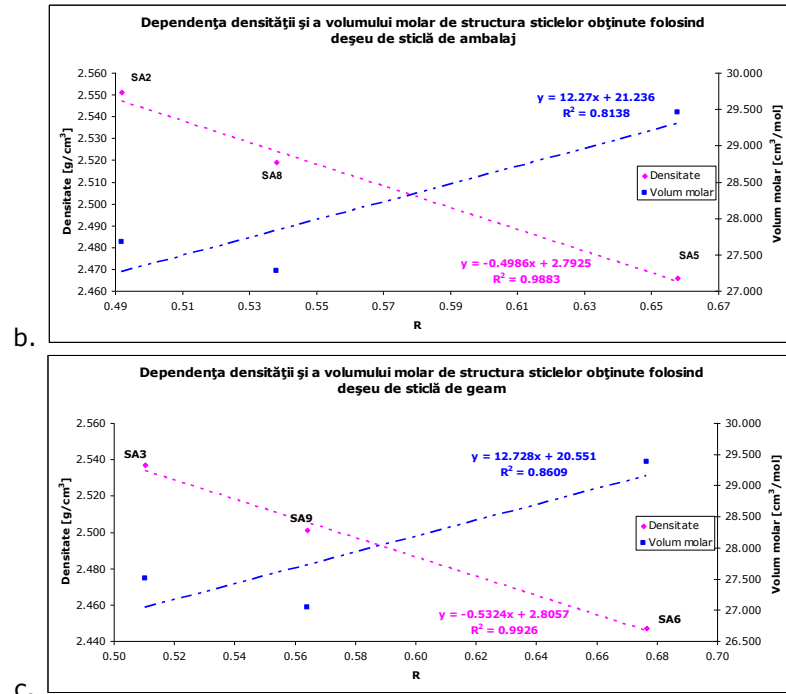


Fig. 3.31. Dependenta densității și a volumului molar de parametrul compozițional R pentru sticlele în care s-a folosit  $H_3BO_3$  ca fondant, obținute din:

- deșeuri de sticlă de menaj;
- deșeuri de sticlă de ambalaj;
- deșeuri de sticlă de geam.

Dependenta densității și respectiv a volumului molar de compoziție este cvasiliniară pentru toate cele trei tipuri de sticlă precursor folosită, coeficienții de corelare medie pătratică fiind cuprinși între 0.814-0.993. Creșterea cantității de oxizi formatori în compoziția sticlelor ( $SiO_2$  și  $B_2O_3$ ) duce la o îmbunătățire a coeziunii rețelei vitroase, exprimată prin scăderea valorilor volumului molar, ceea ce are drept consecință creșterea densității sticlelor.

### 3.2.2.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate, este prezentată în tabelul 3.31 alături de factorul de stabilitate hidrolitică, calculat cu relația 3.8:

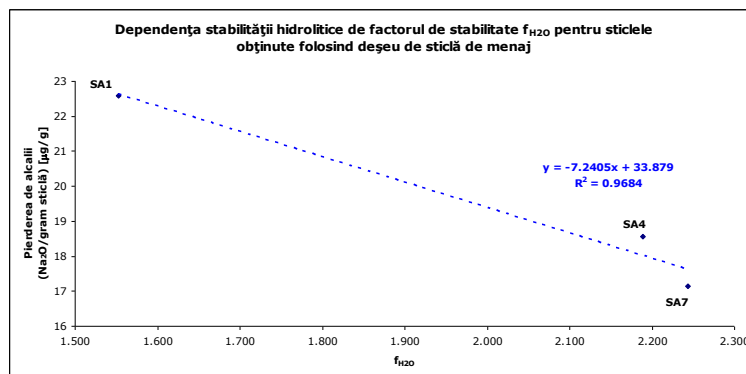
### 3.2 – Imobilizarea prin vitrificare a cromului adsorbit 103

Tabelul 3.31. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase, factorul de stabilitate și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele obținute

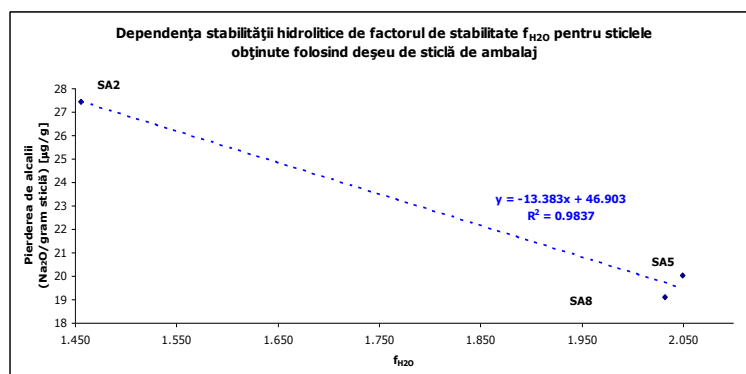
Proba	f <sub>H2O</sub>	Pierderea de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticla) [μg/g]	Clasa de stabilitate
SA1	1.553	22.595	HGB1
SA2	1.455	27.443	HGB1
SA3	1.386	27.197	HGB1
SA4	2.189	18.555	HGB1
SA5	2.049	20.052	HGB1
SA6	1.946	21.435	HGB1
SA7	2.244	17.153	HGB1
SA8	2.032	19.115	HGB1
SA9	1.882	18.155	HGB1

Stabilitatea hidrolitică, cuantificată prin pierderea echivalentă de alcalii, este cuprinsă între 17.15-27.44 μg/g, ceea ce califică aceste sticle în clasa de stabilitate HGB1, fiind astfel comparabile cu sticlele industriale.

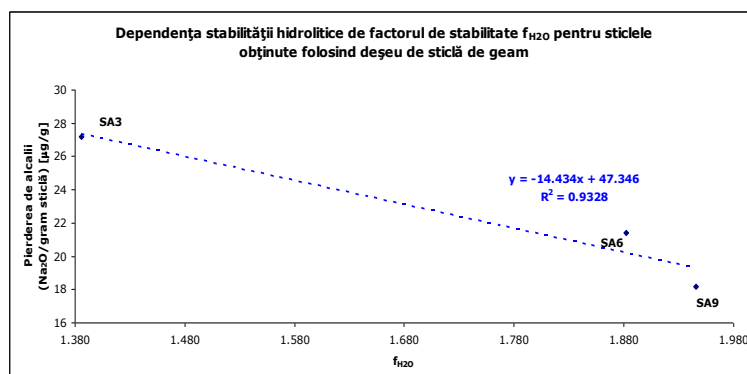
Ilustrarea grafică a dependenței stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele în care s-a folosit acidul boric ca fondant, în funcție de tipul deșeurii de sticlă precursor folosit este prezentată în figura 3.32.



a.



b.



C.

Fig. 3.32. Dependenta stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele obținute din:

- deșeuri de sticlă de menaj;
- deșeuri de sticlă de ambalaj;
- deșeuri de sticlă de geam.

Pentru toate cele trei deșeuri de sticlă utilizate se observă o corelație cvasiliniară între stabilitatea hidrolitică și compoziția sticlelor, coeficienții de corelare medie pătratică fiind mai mari de 0.933. Adăosul de cenușă și respectiv deșeu de sticlă în defavoarea fondantului duce la scăderea cantității de  $B_2O_3$  în compoziția sticlelor și creșterea valorilor factorului de stabilitate ceea ce se manifestă printr-o îmbunătățire a stabilității la atacul chimic al apei.

### 3.2.2.4. Rata de solubilizare a sticlelor

Valorile ratei de solubilizare a sticlelor obținute din deșeuri de sticlă, cenușă rezultată din procesul de adsorbție a cromului din apele reziduale și acid boric, determinate în urma agresiunii chimice a trei medii cu pH 5.5, 7.0 și 8.5 la trei termene (1 zi, 14 și 28 zile) în aceleași condiții ca și cele prezentate în subcapitolul 3.2.1.4. sunt sumarizate în tabelul 3.32 și ilustrate grafic în figura 3.33.

Tabelul 3.32. Rata de solubilizare  $D_r$  pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $H_3BO_3$  ca agent fondant

Probă	Rata de solubilizare [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ ]								
	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
SA1	0.029	0.034	0.034	0.016	0.019	0.020	0.096	0.121	0.130
SA2	0.034	0.034	0.034	0.017	0.019	0.024	0.100	0.121	0.143
SA3	0.035	0.036	0.037	0.019	0.020	0.025	0.109	0.126	0.142
SA4	0.037	0.038	0.039	0.035	0.036	0.036	0.151	0.152	0.159
SA5	0.037	0.038	0.039	0.036	0.037	0.039	0.159	0.161	0.170
SA6	0.038	0.039	0.039	0.036	0.037	0.040	0.165	0.169	0.178
SA7	0.034	0.034	0.035	0.020	0.021	0.021	0.113	0.126	0.140
SA8	0.036	0.036	0.036	0.024	0.024	0.024	0.118	0.129	0.143
SA9	0.036	0.037	0.037	0.024	0.025	0.025	0.120	0.125	0.144

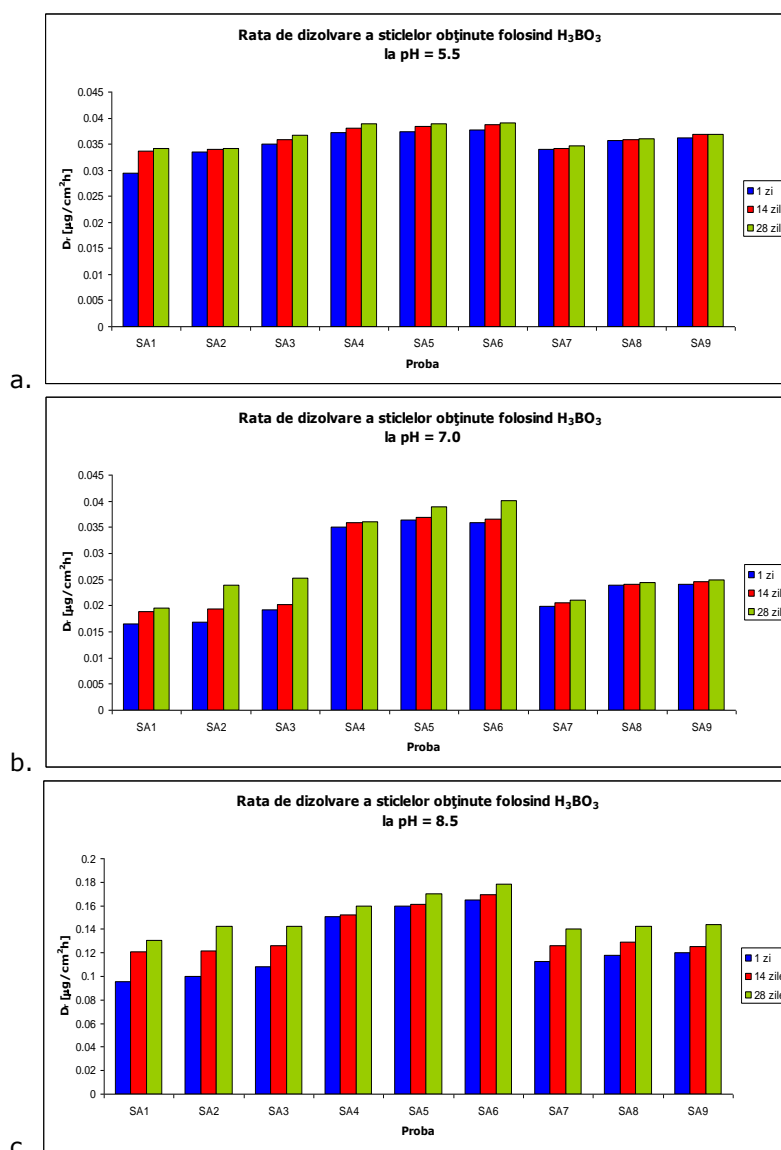


Fig. 3.33. Dependența ratei de solubilizare a sticlelor obținute de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- pH = 5.5,
- pH = 7.0,
- pH = 8.5.

Spre deosebire de sticlele anterioare obținute cu  $Na_2CO_3$  ca fondant, aceste sticle conțin cantități mai ridicate de oxizi formatori de rețea ( $SiO_2$  între 46.96-58.62 % molare și  $B_2O_3$  între 8.68-19.54% molare), fapt ce se reflectă într-o stabilitate chimică mult superioară față de acțiunea agresivă a celor trei medii luate în considerare. Solubilitatea sticlelor în mediu acid și neutru variază în limite restrânse, între 0.034-0.039  $\mu g/cm^2h$ , respectiv 0.020-0.040  $\mu g/cm^2h$  la de 28 zile. Sticlele

prezintă o sensibilitate mai ridicată la agresiune alcalină, pierderile prin solubilizare fiind cuprinse între 0.130-0.178  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ . Scăderea cantității de fondant pe seama deșeurilor de sticlă are un efect mai bun asupra stabilității chimice a probelor (SA7-SA9) comparativ cu adaosul suplimentar de cenușă (SA4-SA6), fapt datorat cantității suplimentare de  $\text{SiO}_2$  existent în compoziția sticlelor din primul grup.

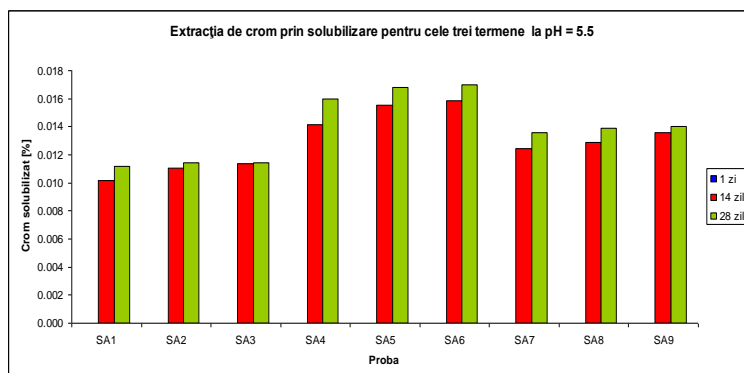
### 3.2.2.5. Imobilizarea cromului în matricea vitroasă

Capacitatea de imobilizare a cromului în sticle a fost determinată conform American Extraction Procedure Toxicity Test [222]. Cantitățile de crom extrase de cele trei medii agresive chimic, exprimate în procente de crom solubilizat din totalul existent în compoziția sticlei sunt prezentate în tabelul 3.33 și ilustrate grafic în figura 3.34.

Tabelul 3.33. Solubilizarea cromului din sticlele obținute folosind  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ca agent fondant

Probă	Crom solubilizat [%]								
	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
SA1	SLD	0.010	0.011	SLD	0.010	0.011	0.042	0.056	0.067
SA2	SLD	0.011	0.011	SLD	0.011	0.011	0.045	0.057	0.069
SA3	SLD	0.011	0.011	SLD	0.011	0.011	0.046	0.057	0.073
SA4	SLD	0.014	0.016	SLD	0.014	0.014	0.051	0.062	0.078
SA5	SLD	0.016	0.017	SLD	0.015	0.017	0.059	0.067	0.079
SA6	SLD	0.016	0.017	SLD	0.016	0.017	0.059	0.069	0.081
SA7	SLD	0.012	0.014	SLD	0.012	0.013	0.047	0.059	0.072
SA8	SLD	0.013	0.014	SLD	0.013	0.014	0.049	0.061	0.074
SA9	SLD	0.014	0.014	SLD	0.014	0.014	0.051	0.063	0.075

\* SLD – sub limita de detecție a aparatului



a.

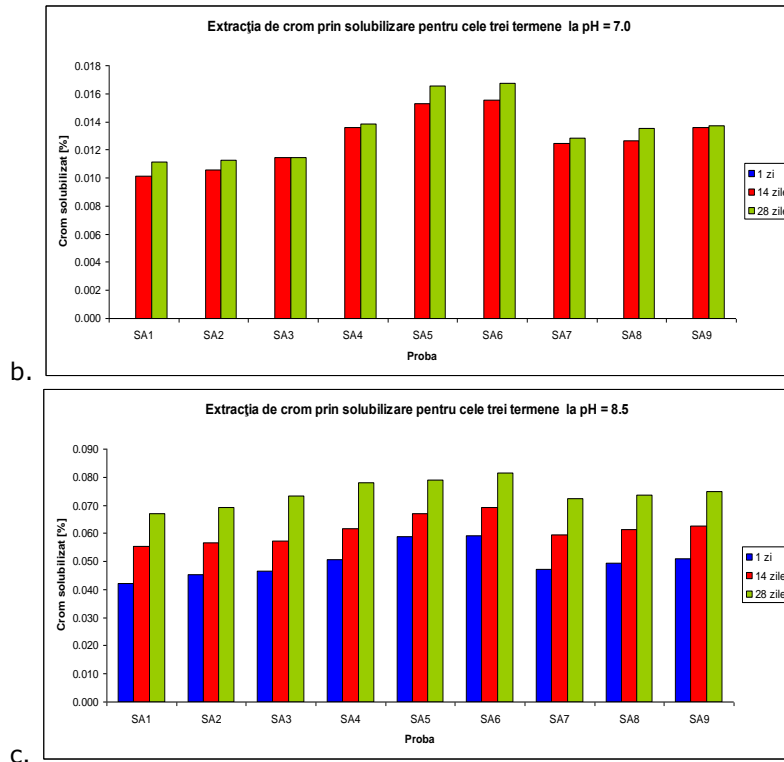


Fig. 3.34. Dependența cantității de crom solubilizate din sticlele obținute de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- pH = 5.5,
- pH = 7.0,
- pH = 8.5.

Pierderile de crom în urma atacului chimic al celor trei medii agresive sunt cuprinse între 0 și 0.081 % din totalul existent în compoziția acestora, după 28 de zile.

Capacitatea de reținere a cromului în matricea vitroasă supusă acțiunii agresive a celor trei medii considerate depinde de compoziția sticlelor. Stabilitatea chimică superioară față de mediile acid și neutru se reflectă într-o pierdere de crom redusă, cuprinsă între 0.011-0.017 % la 28 zile. Raportul optim deșeu de sticlă:cenușă:acid boric este de 1:1:1, adaosul suplimentar de cenușă având un efect defavorabil asupra retenției cromului în matricea vitroasă.

Sensibilitatea sticlelor față de agresivitatea mediului alcalin are drept consecință o creștere a ratei de solubilizare a cromului, cuprinsă între 0.067-0.081 % la 28 de zile.

### 3.2.3. Sticle din deșeuri de sticlă, cenușă și borax

#### 3.2.3.1. Compoziția oxidică a sticlelor

Pentru a testa posibilitatea de inertizare a cenușilor conținând crom prin vitrificare folosind fondanți industriali, au fost sintetizate în continuare sticle plecând de la deșeuri de sticlă comune, cenușă de tip fly ash conținând crom adsorbit și borax. Rețetele de obținere a acestora sunt prezentate în tabelul 3.34 [231]

Tabelul 3.34. Rețetele de obținere a sticlelor studiate (raport masic)

Probă	Tip sticlă			Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Cenușă
	menaj	ambalaj	geam		
SB1	1	-	-	1	1
SB2	-	1	-	1	1
SB3	-	-	1	1	1
SB4	1	-	-	0.5	1.5
SB5	-	1	-	0.5	1.5
SB6	-	-	1	0.5	1.5
SB7	1.5	-	-	0.5	1
SB8	-	1.5	-	0.5	1
SB9	-	-	1.5	0.5	1

Probele SB1-SB9 urmăresc efectul raportului deșeu de sticlă:borax:cenușă asupra capacității de încapsulare a cenușii în matricea vitroasă. În cadrul fiecărei serii de probe s-a urmărit efectul tipului de deșeu de sticlă folosit asupra proprietăților sticlei obținute.

Compoziția oxidică a sticlelor obținute este prezentată în tabelul 3.35

Tabelul 3.35. Compoziția oxidică a sticlelor obținute

Probă	Oxid [% molare]								
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SB1	42.345	17.245	1.191	1.717	5.956	4.937	1.053	4.954	20.601
SB2	40.865	16.703	0.920	2.230	7.631	5.125	1.050	4.939	20.537
SB3	41.496	17.025	0.940	2.037	6.715	4.813	1.073	5.021	20.879
SB4	49.421	12.896	1.622	2.527	7.414	7.168	1.551	7.293	10.109
SB5	47.946	12.377	1.355	3.028	9.053	7.345	1.546	7.271	10.078
SB6	48.681	12.622	1.381	2.852	8.177	7.076	1.576	7.390	10.243
SB7	54.550	14.271	1.302	1.687	7.210	4.952	1.035	4.869	10.123
SB8	52.316	13.486	0.903	2.443	9.669	5.229	1.031	4.847	10.077
SB9	51.491	13.355	0.896	5.898	8.041	4.587	1.023	4.777	9.932



Compozițiile prezentate corespund unor sticle boro-silicatiche alcaline polinare complexe având ca și componenți majoritari  $\text{SiO}_2$  (40.86-54.5 % molare),  $\text{Na}_2\text{O}$  (12.8-17.24 % molare) și respectiv  $\text{B}_2\text{O}_3$  (9.93-20.88 % molare).

Topirea s-a realizat în creuzete ceramice neglazurate, într-un cuptor electric timp de 90 minute la temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  după care topitura a fost fasonată prin poansonare într-o matrița metalică și apoi răcită lent pentru detensionare. Sticlele obținute sunt prezentate în figura 3.35.



Fig. 3.35. Sticlele obținute din deșeuri de sticlă, cenușă și borax.

Sticlele obținute folosind boraxul ca agent fondant sunt mai bine omogenizate la temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  comparativ cu ele obținute folosind ca fondanți  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și respectiv  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Gradul de omogenizare scade odată cu creșterea vâscozității sticlelor, concomitent cu substituirea fondantului cu cenușă (probele SA4-SA6) și respectiv cu deșeu de sticlă (probele SA7-SA9). Creșterea raportului masic deșeu de sticlă:acid boric:cenușă fie în favoarea cenușii la 1:0.25:1.75, fie în favoarea deșeurilor de sticlă la 1.75:0.25:1 duce la obținerea unor sticle foarte vâscoase și incomplet elaborate, rezultatele fiind prezentate în figura 3.36.

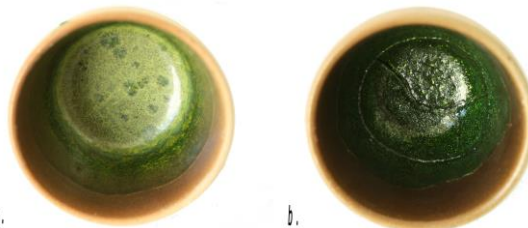


Fig. 3.36. Probele obținute la raportul deșeu de sticlă:borax:cenușă:  
 a. 1:0,25:1,75;  
 b. 1,75:0,25:1.

### 110 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

Culoarea probelor obținute poate fi explicată urmărind modul în care bazicitatea sticlelor, dependentă de compoziția acestora, influențează deplasarea echilibrelor redox a celor doi ioni cromofori. În tabelul 3.36 sunt prezentate valorile bazicității optice a sticlelor sintetizate, calculate cu relația 3.7

Bazicitatea acestor sticle este medie, situată între valorile corespunzătoare setului SN1-SN9 și respectiv SA1-SA9, boraxul folosit ca fondant introducând simultan atât un oxid acid ( $B_2O_3$ ) cât și unul bazic ( $Na_2O$ ) Echilibrele redox pentru ionii cromofori sunt deplasate spre cifra inferioară de oxidare, mai stabilă în sticlă, ceea ce corespunde cromatic culorii verzi pentru  $Cr^{3+}$  și respectiv slab verzui în cazul ionului  $Fe^{2+}$ . Toate sticlele din acest set prezintă efectul de aventurin datorită cristalizării  $\alpha-Cr_2O_3$ .

#### 3.2.3.2. Densitatea sticlelor

Densitatea sticlelor obținute plecând de la cele trei tipuri de deșeuri de sticlă, cenușa care a fost folosită pentru adsorbția  $Cr^{6+}$  din ape reziduale poluate cu crom și respectiv  $Na_2B_4O_7$  ca fondant sunt prezentate în tabelul 3.36 alături de valorile calculate ale parametrului compozițional R și respectiv ale volumului molar.

Tabelul 3.36. Densitatea, volumul molar, parametrul compozițional R și bazicitatea optică pentru sticlele obținute folosind  $Na_2B_4O_7$  ca agent fondant

Probă	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]	Bazicitate optică
SB1	0.589	2.546	27.460	0.659
SB2	0.629	2.533	27.515	0.663
SB3	0.646	2.527	27.309	0.660
SB4	0.680	2.513	28.766	0.663
SB5	0.723	2.506	28.758	0.667
SB6	0.742	2.501	28.537	0.664
SB7	0.546	2.555	26.892	0.652
SB8	0.603	2.538	26.948	0.658
SB9	0.628	2.529	26.654	0.658

Dependența densității și a volumului molar de compoziție, exprimată prin parametrul R, este ilustrată în figura 3.37, în funcție de tipul deșeurii de sticlă precursor utilizat.

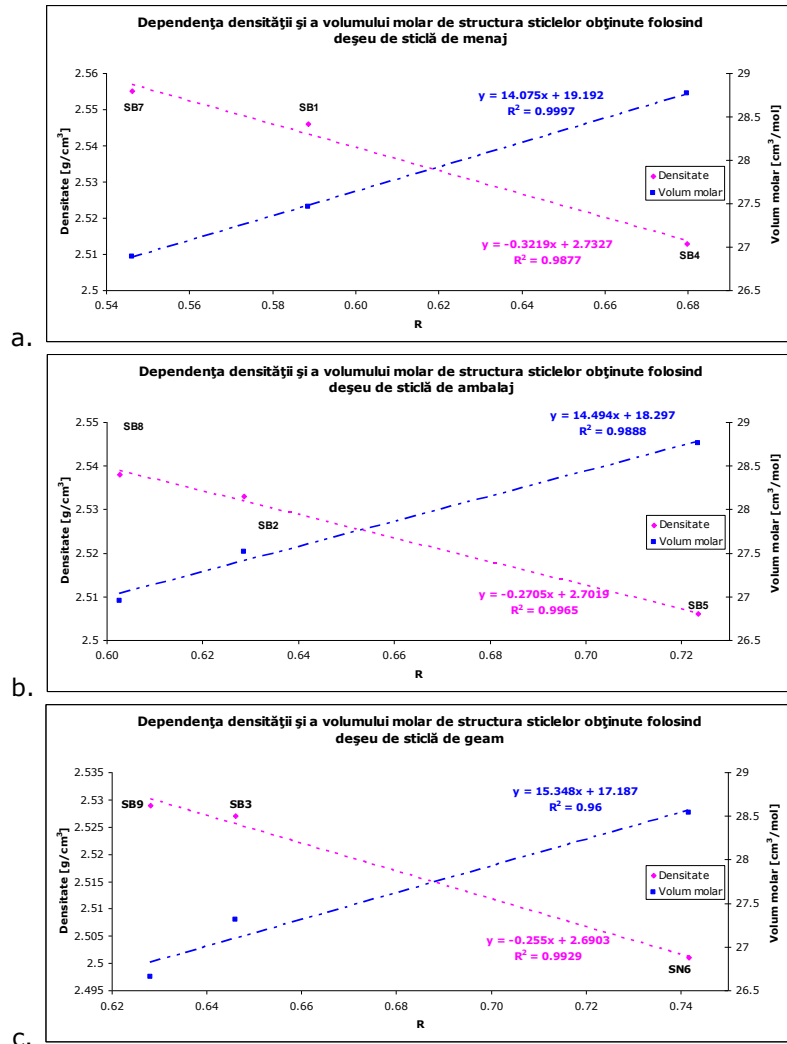


Fig. 3.37. Dependența densității și a volumului molar de parametrul compozițional R pentru sticlele în care s-a folosit  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ca fondant, obținute din:  
 a. deșeu de sticlă de menaj;  
 b. deșeu de sticlă de ambalaj;  
 c. deșeu de sticlă de geam.

Atât densitatea cât și volumul molar depind cvasiliniar de compoziție pentru toate cele trei tipuri de sticlă precursor folosită, coeficienții de corelare medie pătratică fiind cuprinși între 0.988-0.999. Creșterea cantității de oxizi formatori în compoziția sticlelor duce la o îmbunătățire a coeziunii rețelei vitroase, reflectată de scăderea distanței dintre ionii rețelei și implicit a volumului molar, ceea ce are drept consecință creșterea densității sticlelor.

### 3.2.3.3. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor

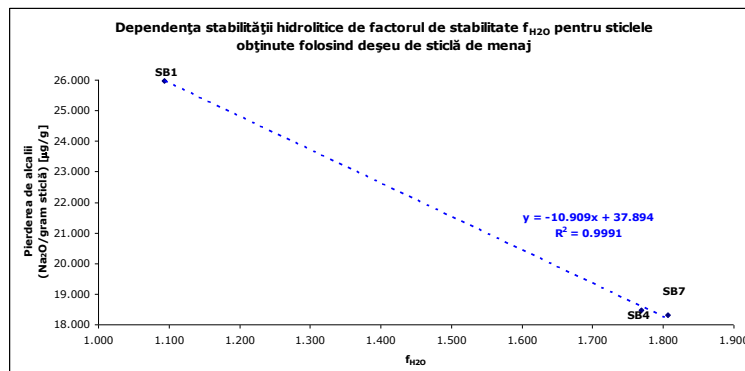
Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate este prezentată în tabelul 3.37 alături de factorul de stabilitate hidrolitică, calculat cu relația 3.8:

Tabelul 3.37. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase, factorul de stabilitate și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele obținute [231]

Proba	f <sub>H2O</sub>	Pierdere de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticla) [μg/g]	Clasa de stabilitate
SB1	1.094	25.970	HGB1
SB2	1.038	28.132	HGB1
SB3	1.000	27.821	HGB1
SB4	1.769	18.464	HGB1
SB5	1.671	19.522	HGB1
SB6	1.600	20.929	HGB1
SB7	1.807	18.311	HGB1
SB8	1.659	20.633	HGB1
SB9	1.555	23.905	HGB1

Stabilitatea hidrolitică, exprimată prin pierderea echivalentă de alcalii, este cuprinsă între 18.31-28.13 μg/g, astfel ca toate sticlele se încadrează în clasa de stabilitate HGB1, fiind astfel comparabile cu sticlele industriale.

Ilustrarea grafică a dependenței stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele în care s-a folosit acidul boric ca fondant, în funcție de tipul deșeurii de sticlă precursor folosit este prezentată în figura 3.38.



a.

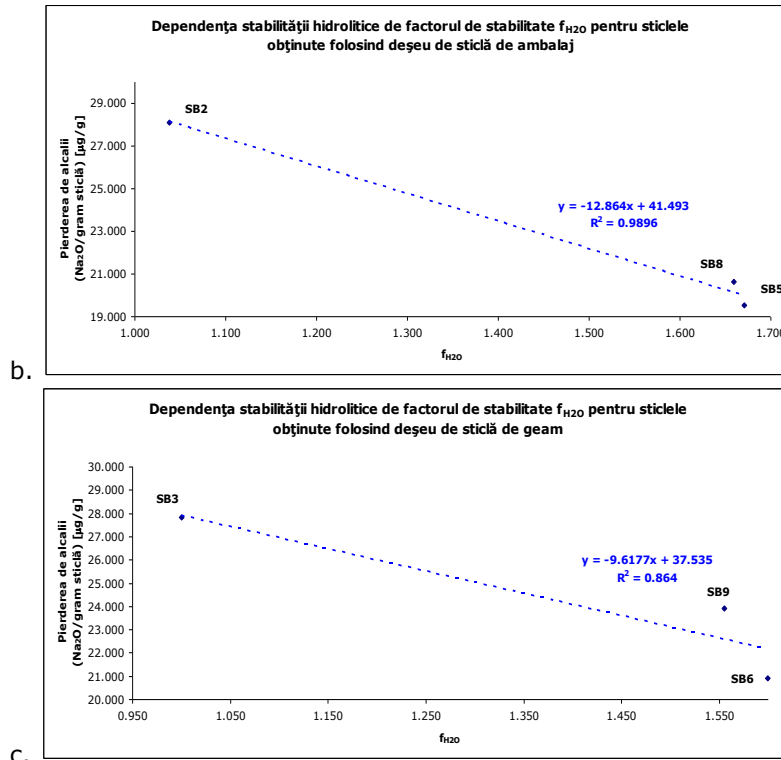


Fig. 3.38. Dependena stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele obținute din:

- deșeuri de sticlă de menaj;
- deșeuri de sticlă de ambalaj;
- deșeuri de sticlă de geam.

Indiferent de tipul deșeurii de sticlă utilizat se observă o corelație cvasiliniară între stabilitatea hidrolitică și compoziția sticlelor, coeficienții de corelare medie pătratică fiind mai mari de 0.896. Adăosul de cenușă și respectiv deșeu de sticlă în defavoarea fondantului duce la scăderea cantității de Na<sub>2</sub>O și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în compoziția sticlelor și creșterea valorilor factorului de stabilitate ceea ce se manifestă printr-o îmbunătățire a stabilității la atacul chimic al apei.

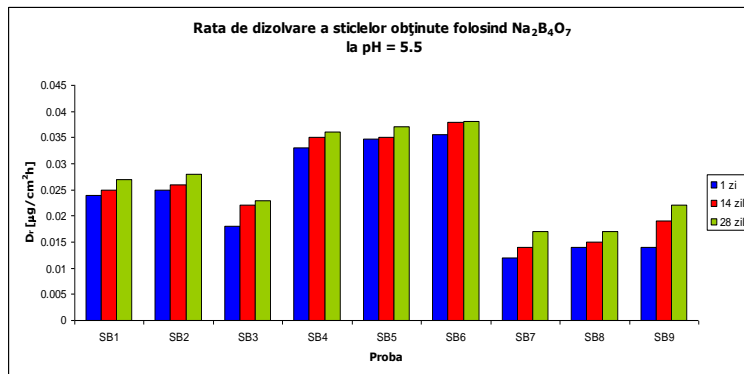
### 3.2.3.4. Rata de solubilizare a sticlelor

Rata de solubilizare a sticlelor obținute din deșeuri de sticlă, cenușă conținând crom și borax, față de agresiunea chimică a trei medii cu pH 5.5, 7.0 și 8.5 la trei termene (1 zi, 14 și 28 zile) în aceleși condiții ca și cele prezentate în subcapitolul 3.2.1.4. sunt prezentate în tabelul 3.38 și ilustrate grafic în figura 3.39.

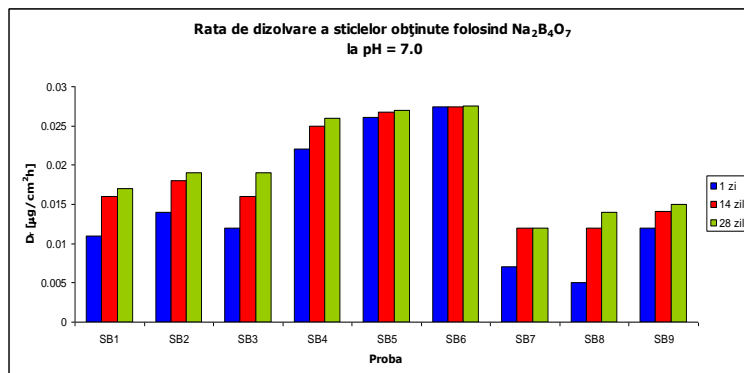
**114 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3**

Tabelul 3.38. Rata de solubilizare  $D_r$  pentru sticlele obținute din cenușă folosind  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ca agent fondant [231]

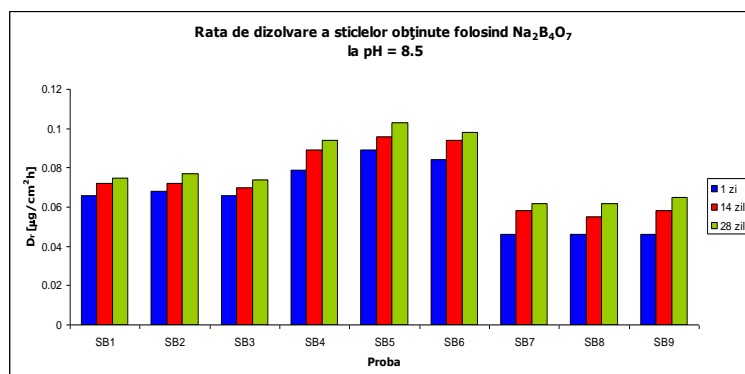
Probă	Rata de solubilizare [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ ]								
	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
SB1	0.024	0.025	0.027	0.011	0.016	0.017	0.066	0.072	0.075
SB2	0.025	0.026	0.028	0.014	0.018	0.019	0.068	0.072	0.077
SB3	0.018	0.022	0.023	0.012	0.016	0.019	0.066	0.070	0.074
SB4	0.033	0.035	0.036	0.022	0.025	0.026	0.079	0.089	0.094
SB5	0.035	0.035	0.037	0.026	0.027	0.027	0.089	0.096	0.103
SB6	0.036	0.038	0.038	0.027	0.027	0.028	0.084	0.094	0.098
SB7	0.012	0.014	0.017	0.007	0.012	0.012	0.046	0.058	0.062
SB8	0.014	0.015	0.017	0.005	0.012	0.014	0.046	0.055	0.062
SB9	0.014	0.019	0.022	0.012	0.014	0.015	0.046	0.058	0.065



a.



b.



C.

Fig. 3.39. Dependența ratei de solubilizare a sticlelor obținute de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- pH = 5.5,
- pH = 7.0,
- pH = 8.5.

Folosirea boraxului ca agent fondant duce la introducerea simultană în compoziția sticlei a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Na<sub>2</sub>O. Dacă primul oxid, alături de SiO<sub>2</sub> crește coeziunea rețelei vitroase, cu efect pozitiv asupra stabilității chimice, oxidul de sodiu, un modificator tipic, duce la fragmentarea rețelei și sensibilizarea sticlei la agresiune chimică. Efectul concurent al celor doi oxizi este reflectat de modul de variație al ratei de solubilizare cu compoziția chimică a sticlei, la cele trei termene considerate. Stabilitatea chimică a tuturor sticlelor este superioară în mediu acid (0.017-0.038 µg/cm<sup>2</sup>h) și neutru (0.012-0.028 µg/cm<sup>2</sup>h) comparativ cu cea față de mediul alcalin, cuprinsă între 0.062-0.103 µg/cm<sup>2</sup>h. Spre deosebire de sticlele anterioare obținute cu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ca fondant, aceste sticle conțin cantități mai ridicate de oxizi formatori de rețea (SiO<sub>2</sub> între 46.96-58.62 % molare și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> între 8.68-19.54% molare), fapt ce se reflectă într-o stabilitate chimică mult superioară față de acțiunea agresivă a celor trei medii luate în considerare. Solubilitatea sticlelor în mediu acid și neutru variază în limite restrânse, între 0.034-0.039 µg/cm<sup>2</sup>h, respectiv 0.020-0.040 µg/cm<sup>2</sup>h la de 28 zile. Sticlele prezintă o sensibilitate mai ridicată la agresiune alcalină, pierderile prin solubilizare fiind cuprinse între 0.130-0.178 µg/cm<sup>2</sup>h. Similar cazului sticlelor cu acid boric, și pentru aceste sticle, scăderea cantității de fondant pe seama deșeurilor de sticlă are un efect mai bun asupra stabilității chimice a probelor (SB7-SB9) comparativ cu adaosul suplimentar de cenușă (SB4-SB6).

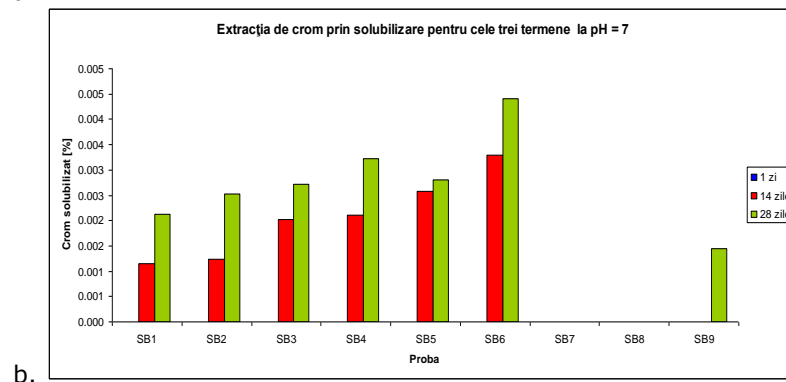
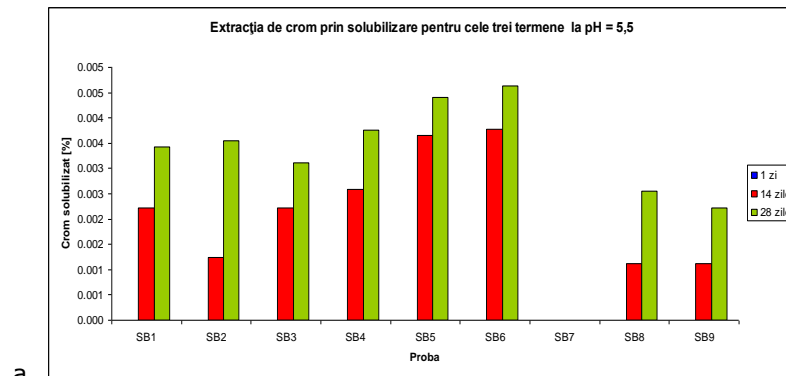
### 3.2.3.5. Imobilizarea cromului în matricea vitroasă

Capacitatea de fixare a cromului în matricea vitroasă a fost determinată conform American Extraction Procedure Toxicity Test [222]. Cantitățile de crom solubilizate de cele trei medii agresive chimic, sunt prezentate în tabelul 3.39 și ilustrate grafic în figura 3.40.

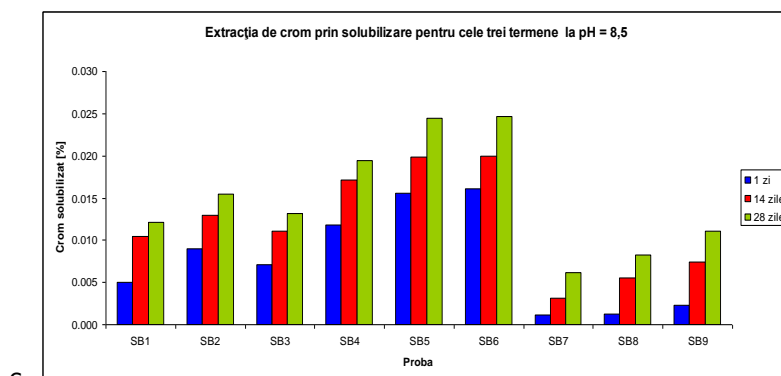
**116 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3**

Tabelul 3.39. Solubilizarea cromului din sticlele obținute folosind  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ca agent fondant [231]

Probă	Ion solubilizat [%]								
	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
SB1	SLD	0.002	0.003	SLD	0.001	0.002	0.005	0.010	0.012
SB2	SLD	0.001	0.004	SLD	0.001	0.003	0.009	0.013	0.015
SB3	SLD	0.002	0.003	SLD	0.002	0.003	0.007	0.011	0.013
SB4	SLD	0.003	0.004	SLD	0.002	0.003	0.012	0.017	0.019
SB5	SLD	0.004	0.004	SLD	0.003	0.003	0.016	0.020	0.024
SB6	SLD	0.004	0.005	SLD	0.003	0.004	0.016	0.020	0.025
SB7	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.001	0.003	0.006
SB8	SLD	0.001	0.003	SLD	SLD	SLD	0.001	0.006	0.008
SB9	SLD	0.001	0.002	SLD	SLD	0.001	0.002	0.007	0.011







C.

Fig. 3.40. Dependența cantității de crom solubilizare din sticlele obținute de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- pH = 5.5,
- pH = 7.0,
- pH = 8.5.

Pierderile de crom prin solubilizare în cele trei medii agresive chimic sunt foarte reduse pentru toate sticlele, indiferent de termen, fiind cuprinse între 0 și 0.025 % din totalul existent în compoziția acestora.

Capacitatea sticlelor de a imobiliza cromul în matricea vitroasă depinde de compoziția acestora, prezentând o comportare similară cu stabilitatea chimică, discutată anterior. Toate sticlele prezintă o capacitate de retenție a cromului superioară în cazul atacului chimic al mediilor neutru și acid comparativ cu mediul bazic. Sticlele SB8 și SB7 imobilizează perfect cromul, neprezentând pierderi în urma atacului mediului acid, și respectiv acid și neutru. Înlocuirea parțială a boraxului cu cenușă este nefavorabilă datorită creșterii cantității de crom în sticlă. Adaosul suplimentar de deșeuri de sticlă duce la o stabilizare a structurii vitroase prin creșterea coeziunii odată cu creșterea cantității de SiO<sub>2</sub>, ceea ce se reflectă printr-o mai bună capacitate de reținere a cromului.

În mediu bazic pierderile de crom pentru toate sticlele sintetizate prezintă valori mai ridicate datorită atacului direct asupra scheletului vitros, pierderea coeziunii împiedicând reținerea prin încapsulare a cromului. Valorile acestea sunt reduse, fiind cuprinse între 0.006-0.025 % la termenul de 28 zile. Substituirea boraxului cu cenușă (probele SB4-SB6) are și în acest caz un efect defavorabil, în timp ce înlocuirea cu deșeuri de sticlă (probele SB7-SB9) duce la o mai bună retenție a cromului în sticlă.

### 3.2.3.6. Apariția efectului de aventurin în sticlă

Termenul de sticlă aventurin este utilizat pentru a descrie sticlele ce conțin cristale macroscopice care produc un efect decorativ specific de scintilație datorat coeficienților de reflexie ai luminii diferiți pentru faza cristalină și matricea vitroasă în care aceasta se află dispersată. Acest efect depinde de forma, dimensiunile, cantitatea și modul de aranjare al cristalelor dar și de unghiul de observare [232].

Elementele ce pot cristaliza ca oxizi generând efectul de aventurin sunt: fierul, cromul, manganul, uraniul etc. Concentrația optimă a oxizilor elementelor menționate variază, depinzând de compoziția matricii vitroase. Pentru concentrații

### 118 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

prea scăzute, cristalele nu produc efectul de aventurin, în timp ce la concentrații prea ridicate, cristalele cu dimensiuni mari localizate la suprafață produc un aspect metalic [233, 234, 235]. Mecanismul care stă la baza apariției efectului de aventurin implică două etape: solubilizarea în topitură și apoi separarea prin cristalizare la temperaturi joase a  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Acest mecanism este influențat de compoziția oxidică a topiturii și de vâscozitatea acesteia, care afectează cantitatea și dimensiunile cristalelor de eskolait [236, 237].

Fenomenul de cristalizare a  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu formarea aventurinului de crom apare în setul de probe SB1-SB9 (fig. 3.35). Prezența simultană în compoziția acestora a Na<sub>2</sub>O și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aduse de boraxul folosit ca fondant, duce la o scădere a vâscozității topiturilor facilitând astfel procesul de cristalizare.

Confirmarea prezenței eskolaitului ca fază cristalină unică a fost furnizată de spectrul de difracție obținut cu un difractometru tip Rigaku Ultima IV pentru proba de sticlă SB7, prezentat în figura 3.41.

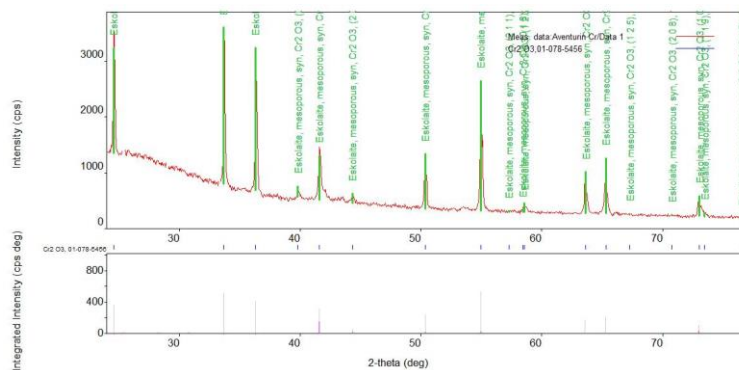
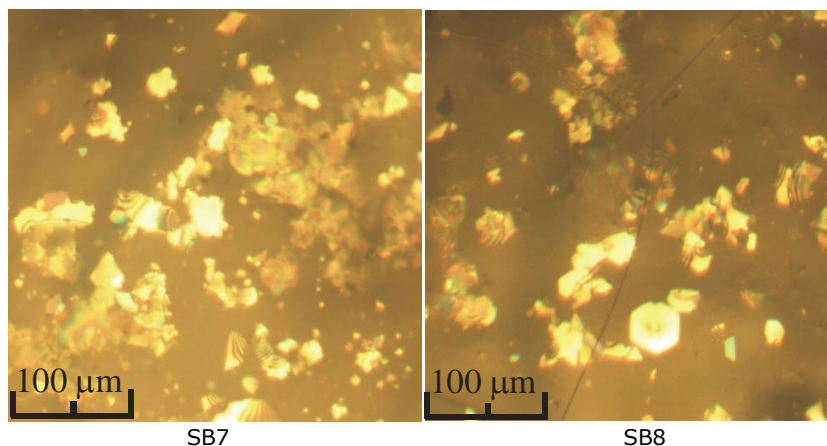
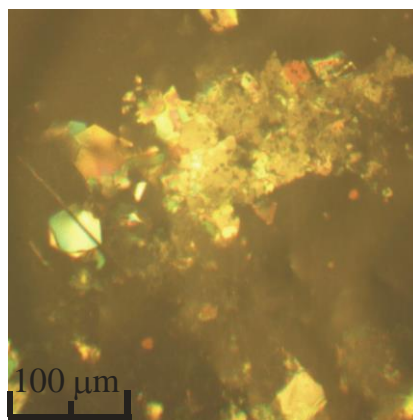


Fig. 3.41. Spectrul de difracție RX pentru proba SB7.

Forma, dimensiunile și modul de distribuție a cristalelor de eskolait în matricea vitroasă a fost analizată prin microscopie optică în lumină reflectată, rezultatele obținute fiind ilustrate în figura 3.42





SB9  
Fig. 3.42. Imagini microscopice (mărire 50x) ale probelor SB7-SB9.

Pentru toate cele trei probe investigate sunt vizibile cristalele hexagonale de eskolait, bine dezvoltate, având dimensiuni de maxim 50  $\mu\text{m}$ , prezente solitar sau în cuiburi.

### 3.2.4. Discuții

Cenușa de tip fly ash utilizată a provenit din procesul de îndepărtare a  $\text{Cr}^{6+}$  dintr-o soluție reziduală sintetică, fiind astfel un deșeu potențial periculos, datorită conținutului ridicat de crom adsorbit (23.7%). Soluția propusă pentru ecologizarea ei a fost inertizarea prin vitrificare. Pentru a îmbunătăți stabilitatea chimică a sticlelor obținute s-au utilizat deșeuri de sticlă existente în mod curent în cadrul deșeurilor municipale: sticlă de ambalaj, menaj și respectiv geam. Scăderea temperaturii de topire cu scopul eficientizării economice a procesului de vitrifiere s-a realizat prin folosirea fondanților: sodă, acid boric și borax.

Folosirea  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ca fondant alături de deșeurile de sticlă și cenușa a dus la obținerea unor sticle polinare complexe, având ca și componenți majoritari  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  și  $\text{CaO}$ . Limitele compoziționale de obținere în condițiile de topire la o temperatură de 1250°C timp de 90 minute corespund rapoartelor gravimetrice deșeu de sticlă:sodă:cenușă 1:0.5:1.5 respectiv 1.5:0.5:1.

Culoarea galben brun a acestor sticle a fost pusă pe seama deplasării echilibrelor redox a celor doi ioni cromofori  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  spre cifra de oxidare superioară datorită bazicității optice mari datorate proporțiilor ridicate de  $\text{Na}_2\text{O}$  din compoziție.

Densitatea sticlelor obținute, măsurată prin metoda picnometrică, este cuprinsă între 2.305-2.525  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Creșterea cantității de deșeu de sticlă și respectiv de cenușă pe seama scăderii corespunzătoare a adaosului de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  duce la o creștere a densității în corelație directă cu creșterea coeziunii matricii vitroase, fapt confirmat de scăderea volumului molar. S-a stabilit o dependență cvasiliniară între compoziția sticlelor, exprimată prin parametrul compozițional R și densitatea acestora.

Prezența în compoziție a unor proporții ridicate de  $\text{Na}_2\text{O}$  provenit din descompunerea agentului fondant afectează stabilitatea hidrolitică a sticlelor. Cele mai puțin sensibile sticle la atacul apei sunt SN4, SN5 și SN7, care aparțin clasei de

stabilitate HGB2, restul probelor fiind incluse în clasa inferioară, HGB3. Adaosul suplimentar de cenușă sau deșeu de sticlă conduce la o îmbunătățire a stabilității hidrolitice.

Un efect negativ similar, datorat prezenței masive a  $\text{Na}_2\text{O}$  în compoziția acestor sticle, se manifestă și în ceea ce privește stabilitatea chimică. Înlocuirea parțială a oxidului alcalin cu  $\text{SiO}_2$  prin adaos de cenușă sau deșeu de sticlă duce la o scădere a fragmentării rețelei vitroase și, ca urmare la o îmbunătățire a stabilității chimice.

Capacitatea de fixare a cromului în matricea vitroasă depinde de compoziția acesteia. Substituirea parțială a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cu cenușă și respectiv cu deșeu de sticlă are un efect favorabil asupra imobilizării cromului prin creșterea coeziunii matricii vitroase odată cu scăderea cantității de  $\text{Na}_2\text{O}$  și creșterea cantității de  $\text{SiO}_2$  din compoziția sticlelor. Toate sticlele prezintă o capacitate de fixare a cromului superioară la agresiunea mediilor neutru și acid comparativ cu mediul bazic.

Folosirea ca agent fondant a  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a dus la obținerea unor sticle polinare boro-silicatică, limitele compoziționale de obținere în condiții economic avantajoase fiind similare cu cele prezentate în cazul sodei.

Culoarea verde, specifică  $\text{Cr}^{3+}$ , a fost explicată prin efectul bazicității mai reduse comparativ cu sticlele din seria SN1-SN9 asupra echilibrelor redox ale ionilor cromofori prezenți în compoziția sticlelor.

Densitatea acestor sticle este cuprinsă între 2.467-2.554  $\text{g/cm}^3$ . Creșterea coeziunii rețelei vitroase, exprimată prin scăderea valorilor volumului molar, are drept consecință creșterea densității sticlelor, fapt confirmat de caracterul cvasiliniar al dependenței acesteia de parametrul compozițional R.

Stabilitatea hidrolitică și respectiv cea chimică a acestor sticle sunt influențate favorabil de înlocuirea sodei ca fondant cu acidul boric. Toate sticlele aparțin clasei de stabilitate HGB1, pierderile prin solubilizare fiind  $< 0.040 \mu\text{g/cm}^2\text{h}$  la 28 zile în mediile acid și neutru și respectiv  $< 0.178 \mu\text{g/cm}^2\text{h}$  în mediu bazic.

Toate sticlele prezintă o capacitate de reținere a cromului în matricea vitroasă foarte bună, pierderile prin solubilizare fiind cuprinse între 0.011-0.017 % la 28 zile în mediile acid și neutru și respectiv între 0.067-0.081 % la 28 de zile în mediu alcalin. Raportul optim deșeu de sticlă:cenușă:acid boric este de 1:1:1, adaosul suplimentar de cenușă având un efect defavorabil asupra retenției cromului în matricea vitroasă.

Utilizarea boraxului a avut ca scop testare posibilității de inertizare a cenușilor conținând crom prin vitrificare folosind fondanți industriali. Compozițiile studiate corespund unor sticle boro-silicatică alcaline polinare complexe, domeniul compozițional în care procesul de vitrefiere decurge în condiții energetice favorabile fiind similar cu cel prezentat în cazul sodei.

Culoarea verde a acestor sticle se datorează deplasării echilibrelor redox ale celor doi ioni cromofori  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  spre cifra de oxidare inferioară datorită bazicității optice reduse.

Densitatea sticlelor variază între 2.501-2.546  $\text{g/cm}^3$ , fiind influențată de compoziția acestora. Creșterea proporției de oxizi formatori duce la o îmbunătățire a coeziunii rețelei vitroase, reflectată de scăderea distanței dintre ionii rețelei și implicit a volumului molar, ceea ce are drept consecință creșterea densității sticlelor.

Stabilitatea hidrolitică, exprimată prin pierderea echivalentă de alcalii, este cuprinsă între 18.31-28.13  $\mu\text{g/g}$ , astfel ca toate sticlele se încadrează în clasa de stabilitate HGB1, fiind astfel comparabile cu sticlele industriale.

Stabilitatea chimică a sticlelor este în strânsă corelație cu compoziția acestora. Efectul cel mai favorabil asupra rezistenței la atac chimic îl are substituirea

boraxului cu deșeuri de sticlă. Aceasta se explică printr-o mai bună încapsulare în matricea vitroasă a  $\text{Cr}^{3+}$  odată cu creșterea gradului de coeziune consecutiv creșterii cantității de  $\text{SiO}_2$  din compoziție.

Capacitatea de imobilizare a cromul în matricea vitroasă depinde de compoziția sticlelor în același mod ca și în cazul stabilității chimice. Toate sticlele prezintă o capacitate de retenție a cromului superioară în cazul atacului chimic al mediilor neutru și acid comparativ cu mediul bazic. Sticlele SB8 și SB7 imobilizează perfect cromul, neprezentând pierderi în urma atacului mediului acid, și respectiv acid și neutru.

Din punct de vedere al condițiilor de sinteză, fondantul cel mai eficient a fost, așa cum era de așteptat, boraxul. În condițiile menținerii constante a timpului de topire (90 minute), acesta a permis obținerea unor sticle bine elaborate la o temperatură de  $1200^\circ\text{C}$ , față de  $1250^\circ\text{C}$  în cazul sodiei și respectiv acidului boric.

Densitatea sticlelor obținute folosind cei trei fondanți este prezentată comparativ în figura 3.43

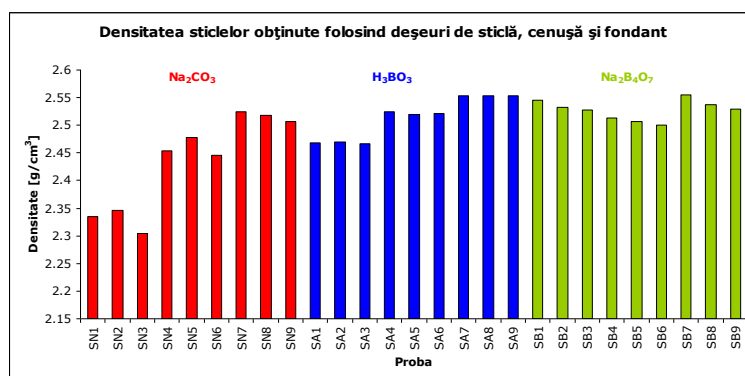


Fig. 3.43. Densitatea sticlelor obținute

Efectul cel mai favorabil asupra densității se înregistrează pentru sticlele corespunzătoare unui raport masic deșeu de sticlă:fondant:cenușă de  $1.5:0.5:1$  corespunzătoare proporțiilor cele mai ridicate de  $\text{SiO}_2$ . Relația compoziție-structură-proprietate este foarte bine ilustrată în acest caz prin dependența între parametrul compozițional R, volumul molar și densitatea sticlelor. Creșterea cantității de oxizi formatori ( $\text{SiO}_2$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) duce la o creștere a coeziunii matricii vitroase, fapt reflectat de scăderea distanței dintre ioni, a volumului molar și corespunzător, creșterea valorilor densității sticlelor.

Stabilitatea hidrolitică, exprimată prin pierderea echivalentă de alcalii este prezentată în figura 3.44.

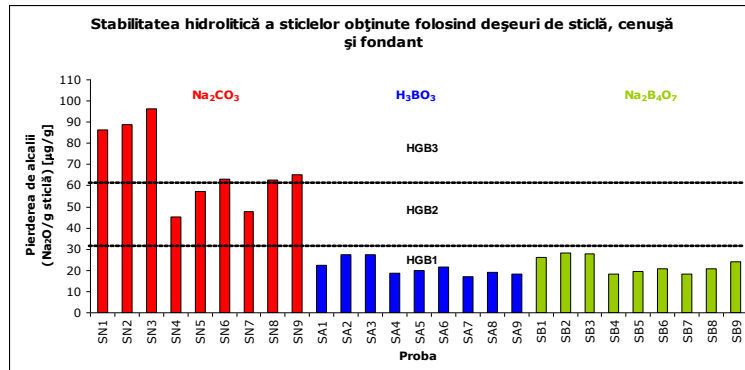
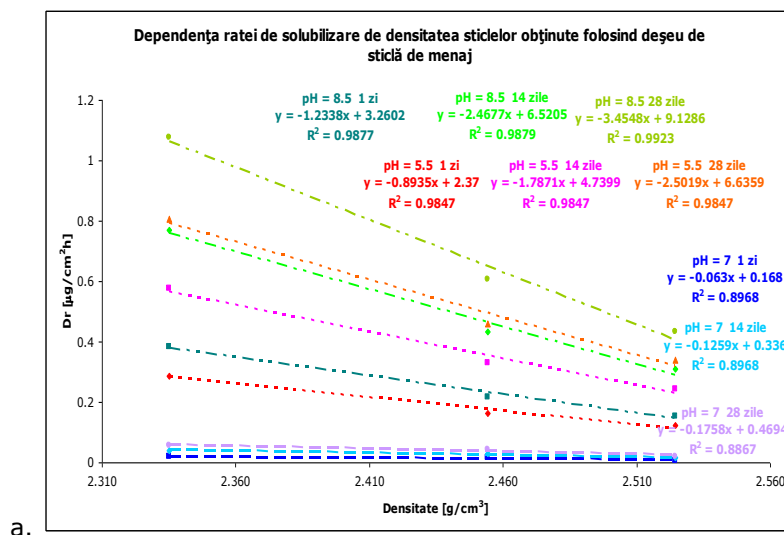


Fig. 3.44. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor obținute

Folosirea ca fondanți a  $H_3BO_3$  și  $Na_2B_4O_7$  duce la obținerea unor sticle cu stabilitate hidrolitică mare, aparținând clasei de stabilitate HGB1, comparabile cu sticlele industriale, în timp ce în cazul  $Na_2CO_3$ , sticlele obținute, sensibile la atacul apei, aparțin unor clase de stabilitate inferioare. În toate cazurile se observă un efect favorabil al substituției parțiale a fondantului fie cu cenușă fie cu deșeu de sticlă. Această substituție este limitată de condiția de vitrefiere în condiții economic avantajoase pe domeniul compozițional deșeu de sticlă:fondant:cenușă de 1.5:0.5:1 – 1:0.5:1.5. În toate cazurile folosirea factorului de stabilitate  $f_{H_2O}$  descrie cu precizie corelația între compoziția sticlelor și stabilitatea lor hidrolitică.

Se poate stabili o dependență directă între structura sticlelor, determinată de compoziția acestora și stabilitatea lor chimică, prezentată în figurile 3.45, 3.46 și 3.47.



a.

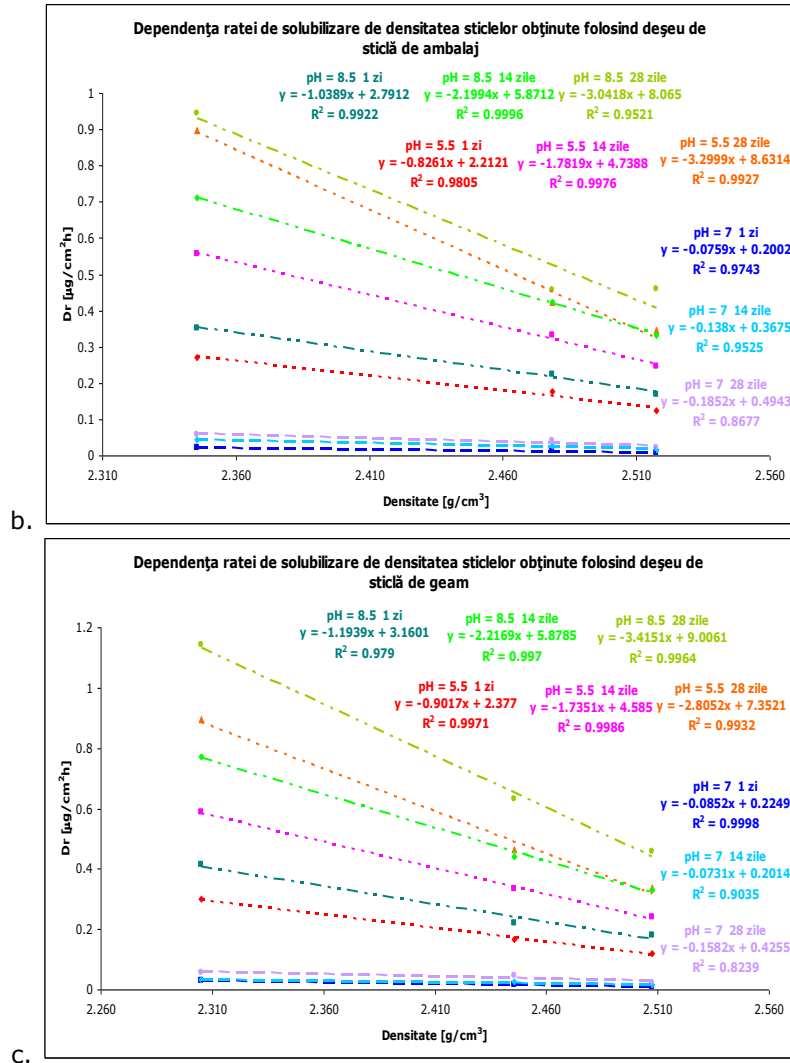
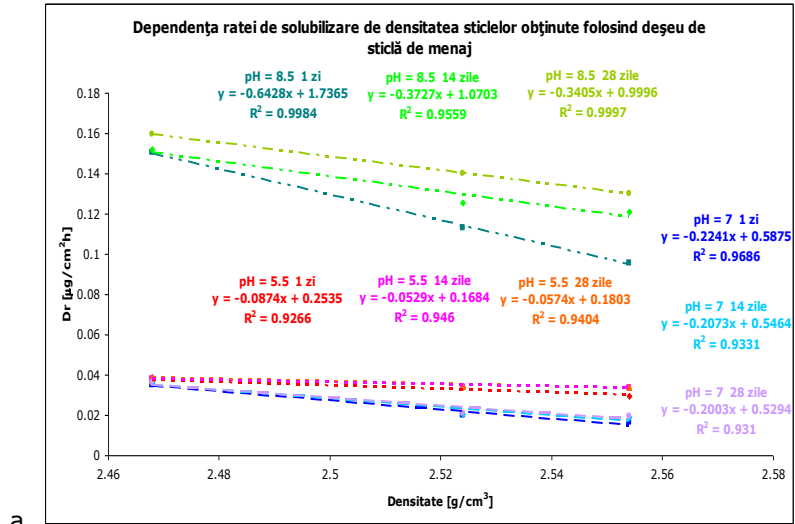
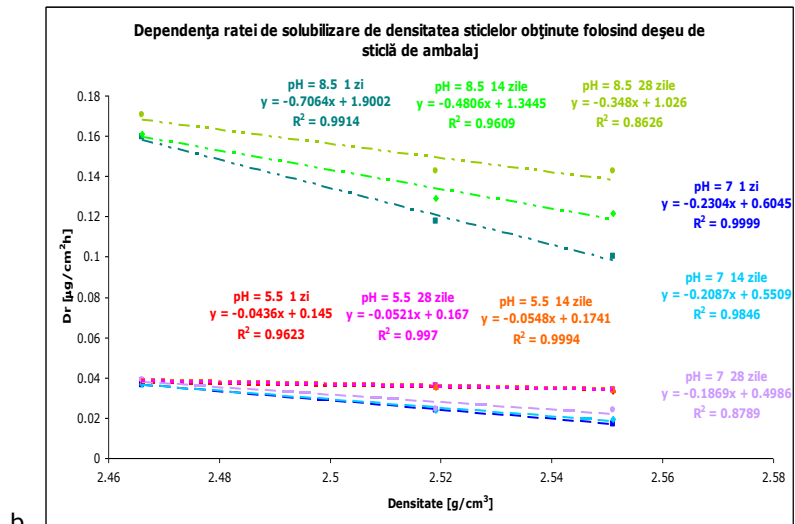


Fig. 3.45. Dependența ratei de solubilizare de densitatea sticlelor cu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> obținute din:

- a. deșeuri de sticlă de menaj;
- b. deșeuri de sticlă de ambalaj;
- c. deșeuri de sticlă de geam.

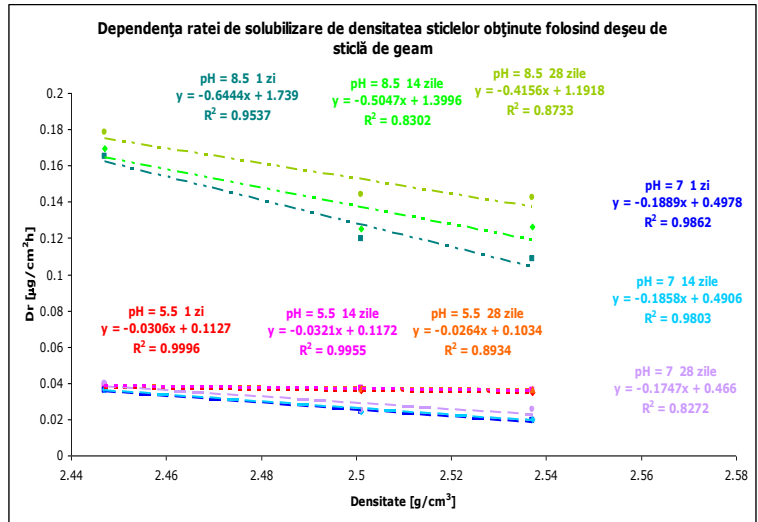


a.



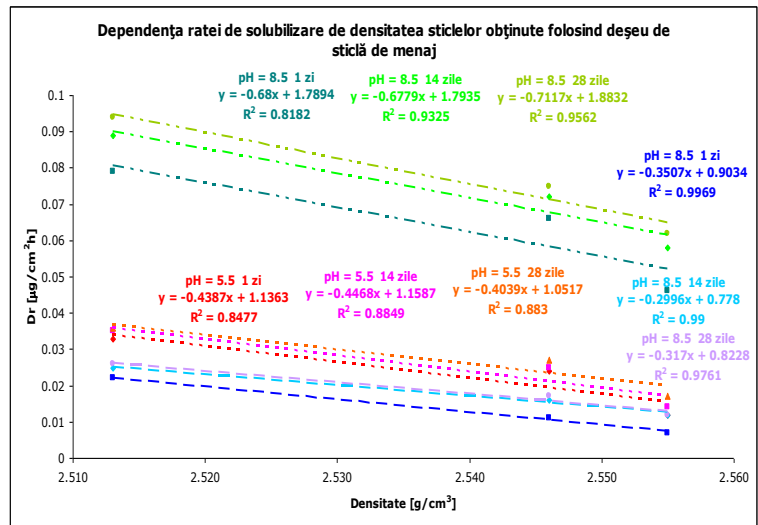
b.





C.

Fig. 3.46. Dependența ratei de solubilizare de densitatea sticlelor cu H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> obținute din:  
 a. deșeuri de sticlă de menaj;  
 b. deșeuri de sticlă de ambalaj;  
 c. deșeuri de sticlă de geam.



a.

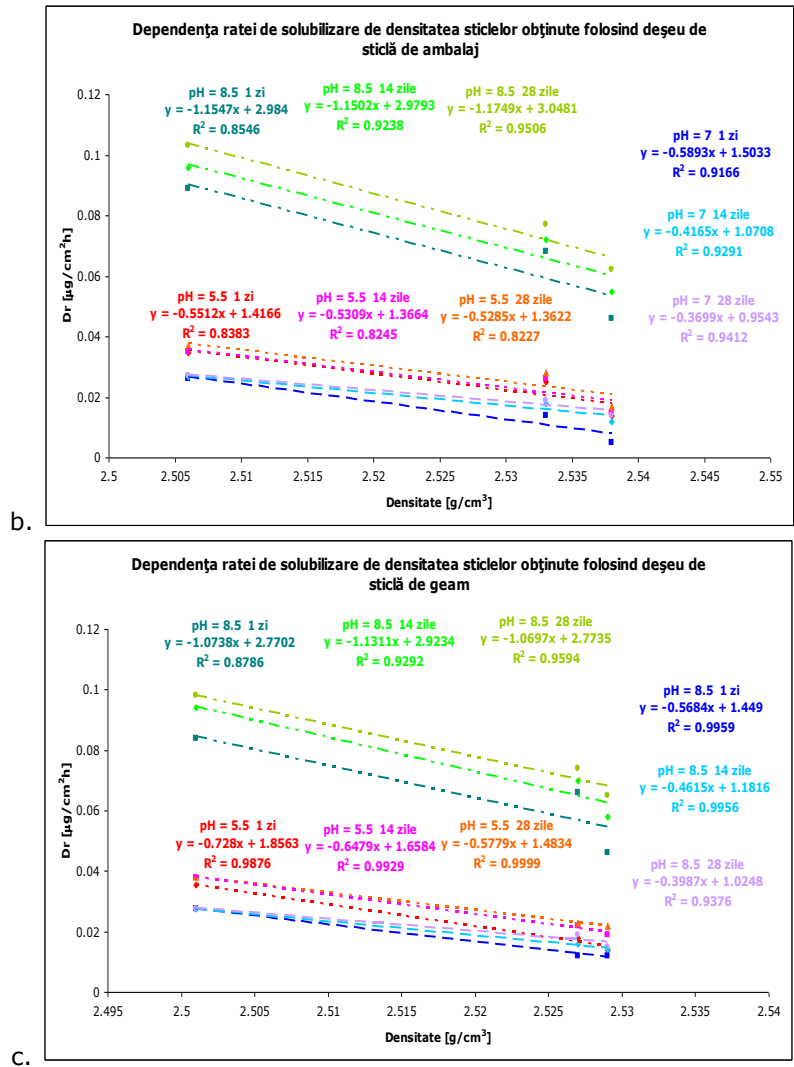


Fig. 3.47. Dependența ratei de solubilizare de densitatea sticlelor cu Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> obținute din:

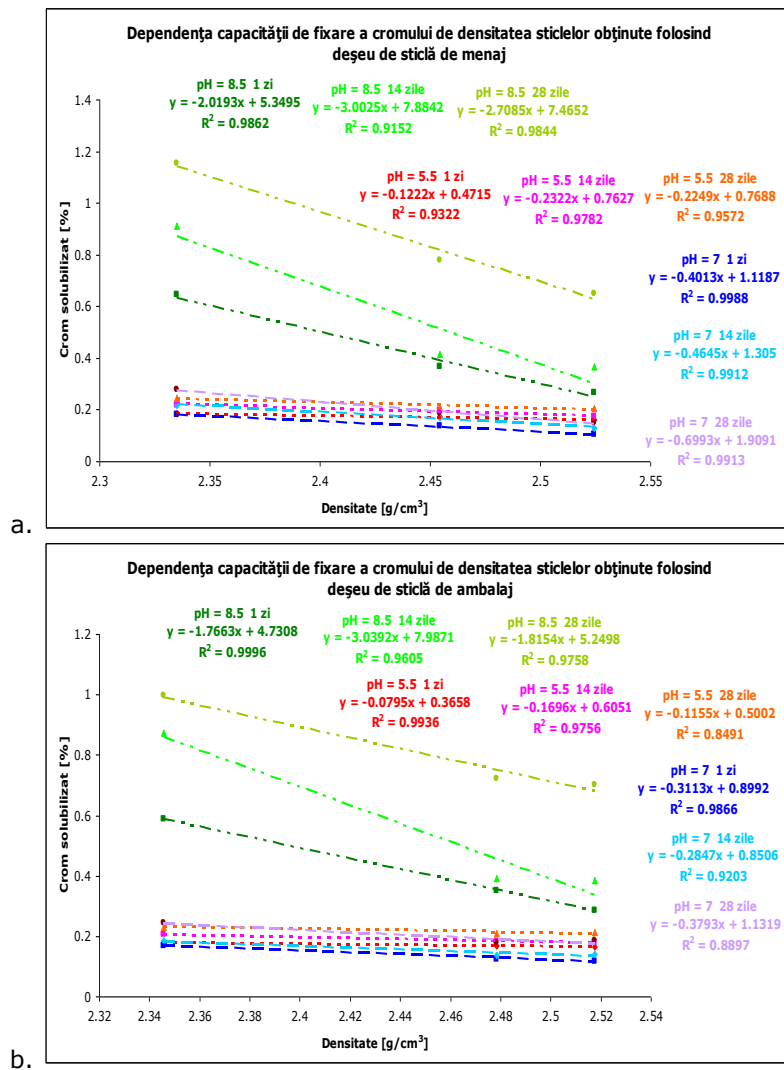
- deșeuri de sticlă de menaj;
- deșeuri de sticlă de ambalaj;
- deșeuri de sticlă de geam.

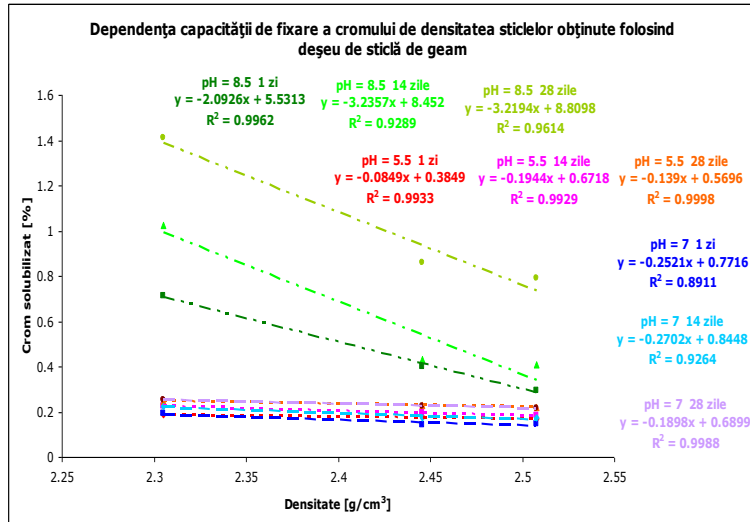
Toate sticlele sintetizate prezintă o dependență cvasiliniară între stabilitatea chimică exprimată prin rata de solubilizare  $D_r$  și gradul de coeziune al matricii vitroase reflectat de densitatea sticlelor, coeficientul de corelare medie pătratică fiind cuprins între 0.8272 și 0.9999. Panta negativă a dreptelor de regresie reflectă influența pozitivă a densității asupra stabilității chimice a sticlelor.

Capacitatea de reținere a cromului adsorbit pe cenușă în matricea vitroasă, esențială pentru utilizarea acestor sticle ca medii de inertizare a cenușilor cu crom, a fost urmărită conform American Extraction Procedure Toxicity Test [222], folosind trei medii cu pH diferit (5.5, 7.0 și 8.5) la trei termene distincte: 1, 14 și respectiv 28

### 3.2 – Imobilizarea prin vitrificare a cromului adsorbit 127

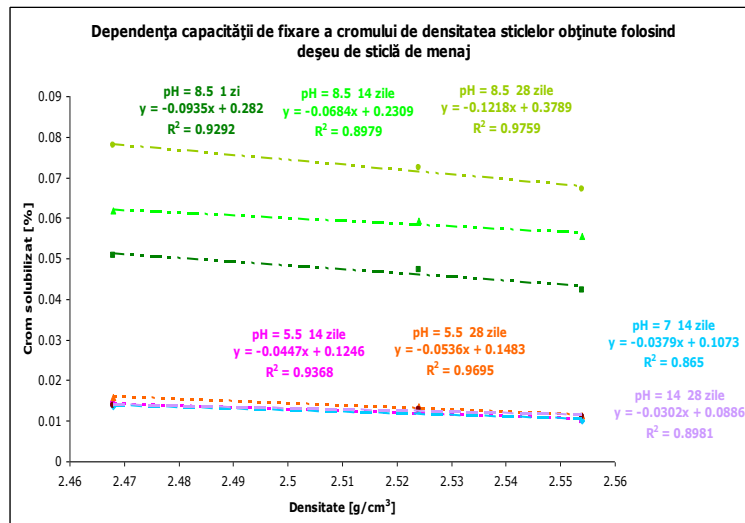
zile. Cele mai ridicate pierderi de crom se înregistrează în cazul sticlelor în care s-a folosit ca agent fondant  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (max. 1.4%  $\text{Cr}^{3+}$  solubilizat în mediu bazic la termenul de 28 zile). Folosirea acidului boric și a boraxului conduce la sticle extrem de stabile, cu pierderi foarte reduse de crom (max 0.081% respectiv 0.025% la 28 zile în mediu bazic). Se poate stabili o relație directă între cantitatea de crom solubilizată din sticlă și structura acesteia, exprimată prin densitate, ilustrată în figura 3.48, 3.49 și 3.50 pentru cei trei fondanți utilizați.





c.

Fig. 3.48. Dependența pierderilor de crom prin solubilizare de densitatea sticlelor cu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> obținute din:  
 a. deșeuri de sticlă de menaj;  
 b. deșeuri de sticlă de ambalaj;  
 c. deșeuri de sticlă de geam.



a.

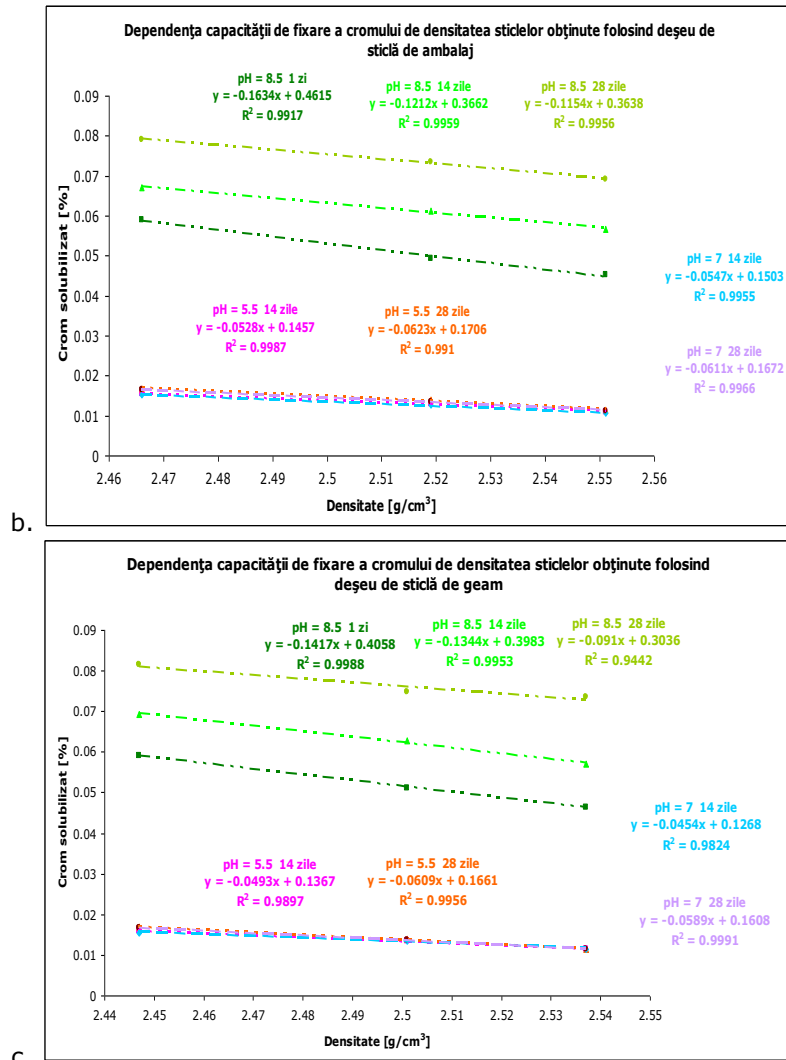
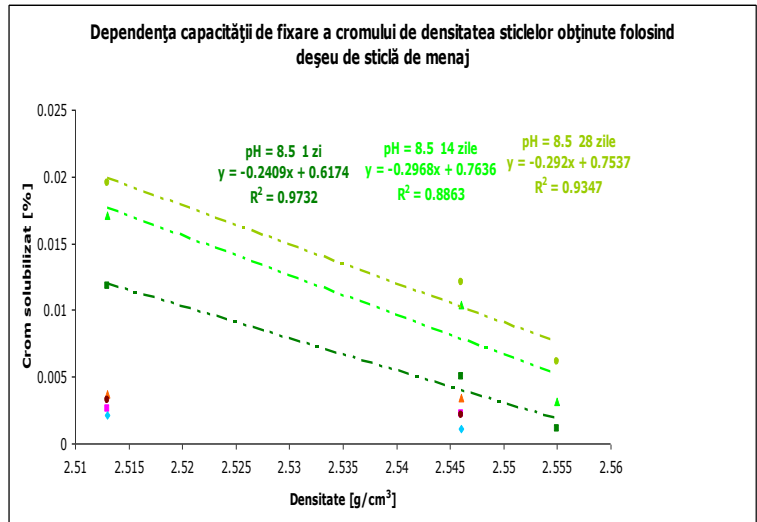
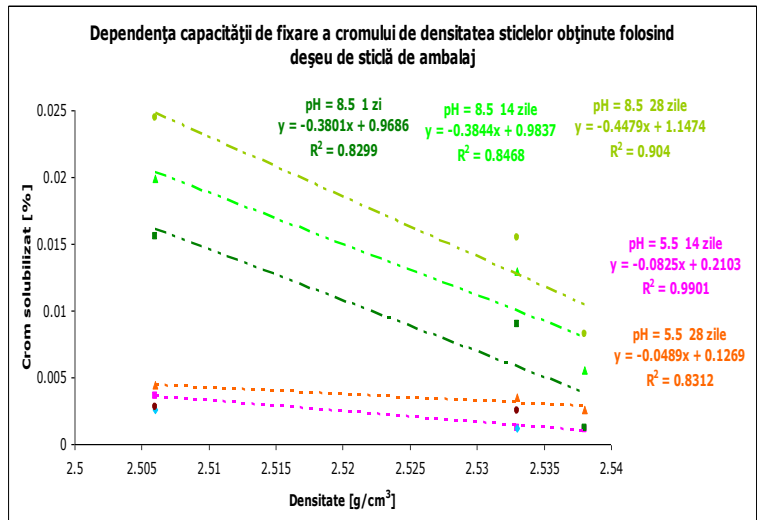


Fig. 3.49. Dependența pierderilor de crom prin solubilizare de densitatea sticlelor cu H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> obținute din:

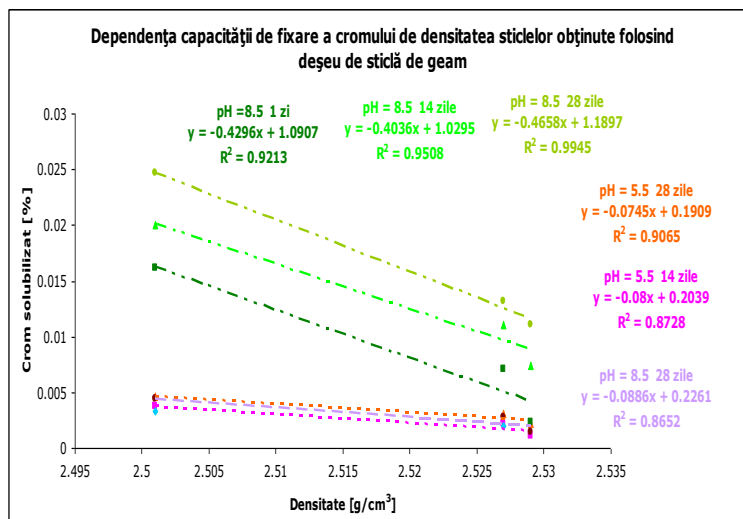
- a. deșeurile de sticlă de menaj;
- b. deșeurile de sticlă de ambalaj;
- c. deșeurile de sticlă de geam.



a.



b.



C.

Fig. 3.50. Dependența pierderilor de crom prin solubilizare de densitatea sticlelor cu  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  obținute din:

- deșeuri de sticlă de menaj;
- deșeuri de sticlă de ambalaj;
- deșeuri de sticlă de geam.

Toate sticlele obținute prezintă dependențe cvasiliniare între capacitatea de imobilizare a cromului și densitatea sticlelor, coeficientul de corelare medie pătratică fiind cuprins între 0.8229 și 0.9998. Gradul de coeziune al matricii vitroase, reflectat de densitate, ilustrează capacitatea de încapsulare a ionilor de  $\text{Cr}^{3+}$  în structura sticlei. Panta negativă a dreptelor de regresie reflectă influența pozitivă a densității asupra capacității de imobilizare a cromului în matricea vitroasă.

În sticlele în care s-a utilizat borax ca agent fondant a apărut fenomenul de cristalizare a  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  cu formarea aventurinului de crom. Prezența acestuia a fost confirmată prin analiză de difracție RX și analiză termică diferențială. Cristalele hexagonale, tipice eskolaitului, prezente individual sau în cuiburi, au fost puse în evidență optică de reflexie.

Comportarea celor trei tipuri de deșeuri de sticlă utilizate: menaj, ambalaj și geam, este apropiată, stabilitatea chimică și capacitatea de inertizare a cromului fiind cele mai bune în cazul sticlei de menaj și cele mai defavorabile pentru sticla de geam. Diferențele valorice sunt reduse astfel încât criteriul de alegere este legat de disponibilitatea acestor deșeuri.

### 3.2.5. Concluzii

Cenușa de tip fly ash folosită în prealabil în procesul de îndepărtare a  $\text{Cr}^{6+}$  dintr-o soluție reziduală sintetică poate fi inertizată prin vitrificată alături de deșeuri de sticlă și sodă, acid boric sau borax ca agenți fondanți.

Deși prezența acestora influențează negativ stabilitatea chimică a sticlelor, ei sunt necesari în condițiile în care se impune vitrificarea cenușii în condiții cât mai avantajoase din punct de vedere energetic. Limitele domeniului de obținere a unor sticle eficiente economic sunt cuprinse între rapoartele masice deșeu de sticlă:fondant:cenușă 1.5:0.5:1 și 1:0.5:1.5.

Culoarea sticlelor între galben brun și verde, se datorează deplasării echilibrului redox a celor doi ioni cromofori  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  și  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  sub acțiunea bazicității sticlei.

Densitatea sticlelor depinde de tipul de fondant utilizat, de raportul deșeu de sticlă:fondant:cenușă și respectiv de tipul de deșeu de sticlă folosit. Cele mai ridicate valori, cuprinse între 2.305-2.555  $\text{g}/\text{cm}^3$ , se înregistrează la un raport deșeu de sticlă:fondant:cenușă de 1.5:0.5:1, corespunzând cantității maxime de  $\text{SiO}_2$  din sticlă și deci gradului maxim de coeziune al rețelei vitroase.

Stabilitatea hidrolitică a probelor sintetizate depinde de compoziția acestora, sticlele aparținând clasei de stabilitate HGB1 în cazul utilizării acidului boric și boraxul și claselor HGB2 și HGB3 la folosirea  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Efectul optim din punct de vedere a stabilității față de acțiunea agresivă a apei se înregistrează la folosirea aceluiași raport masic deșeu de sticlă:fondant:cenușă de 1.5:0.5:1.

Stabilitatea chimică a sticlelor a fost măsurată prin determinarea ratei de solubilitate la trei termene (1, 14 și 28 zile). Dependența acesteia de compoziție este ilustrată de corelația cvasiliniară dintre rata de solubilizare și densitatea sticlelor ca parametru structural. Sticlele sunt mai sensibile la agresiunea alcalină și mai puțin la cea acidă și respectiv a mediului neutru. Indiferent de tipul de fondant folosit, cele mai stabile sticle din punct de vedere chimic sunt cele corespunzătoare raportului menționat anterior. Valorile ratei de solubilizare sunt cuprinse între 0.012-1.142  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  la termenul de 28 zile.

Capacitatea de fixare a cromului este esențială pentru utilizarea acestor sticle ca medii de inertizare a cenușilor cu crom. Pierderile de  $\text{Cr}^{3+}$  prin solubilizare sunt foarte reduse pentru toate cele trei medii agresive în cazul utilizării boraxului sau a acidului boric ca fondanți, fiind cuprinse între 0-0.081%. O capacitate de imobilizare a cromului mai scăzută o au sticlele cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , unde pierderile de crom sunt între 0.148-1.412 %. Acestea depind de structura sticlelor, fapt confirmat de variația cvasiliniară a cantității de crom solubilizate cu densitatea acestora, care reflectă gradul de coeziune al matricii vitroase și implicit capacitatea de încapsulare a  $\text{Cr}^{3+}$ .

Rezultatele obținute confirmă viabilitatea soluției propuse pentru inertizarea prin vitrefiere a cenușii conținând crom, alături de deșeurile de sticlă, aflate în cantități mari în deșeurile municipale. Cele mai stabile sticle se formează folosind raport masic deșeu de sticlă:fondant:cenușă de 1.5:0.5:1, fondanții optimi fiind acidul boric și boraxul [231].



### 3.3. Imobilizarea prin vitrificare a plumbului adsorbit pe cenușa de termocentrală

Cenușa, având compoziția prezentată în tabelul 3.1, a fost utilizată în procesul de îndepărtare a  $Pb^{2+}$  dintr-o apă reziduală sintetică cu o concentrație a  $Pb^{2+}$  de 1.2 g/L, sursa de plumb folosită fiind  $Pb(NO_3)_2$ .

Condițiile în care s-a desfășurat procesul de adsorbție au fost:

- pH-ul soluției inițiale egal cu 5;
- timpul de agitare 60 min;
- raportul solid-lichid 1:50.

Eficiența reținerii  $Pb^{2+}$  în procesul de adsorbție a fost de peste 99%. Inițial, în cenușă nu a fost identificată prezența  $Pb^{2+}$ , iar după procesul de adsorbție concentrația  $Pb^{2+}$  în cenușă a fost de 6%. Concentrația plumbului în probele studiate a fost determinată cu ajutorul unui spectrofotometru de adsorbție atomică Varian SpectrAA 110.

Cenușa rezultată din procesul de adsorbție a fost uscată în etuvă la 105°C timp de 24 ore făcând obiectul procesului de inertizare ulterior prin vitrificare alături de deșeuri de sticlă prezente curent în deșeurile municipale: sticlă de geam, de ambalaj și respectiv menaj și fondant. Compoziția deșeurilor de sticlă utilizate a fost prezentată în tabelul 3.21. Pe baza informațiilor privind influența celor trei fondanți considerați anterior: soda, acidul boric și boraxul, a fost preferat acesta din urmă, datorită efectului său fondant mai intens, a influenței mai puțin negative asupra stabilității chimice a sticlei și a prețului de cost mai scăzut [238, 239].

#### 3.3.1. Compoziția oxidică a sticlelor

Rețetele de obținere a sticlelor sintetizate sunt prezentate în tabelul 3.40

Tabelul 3.40. Rețetele de obținere a sticlelor studiate (raport masic)

Probă	Tip sticla			Borax	Deșeu de plumb	Cenușă
	menaj	ambalaj	geam			
C1	1	-	-	1	-	1
C2	-	1	-	1	-	1
C3	-	-	1	1	-	1
C4	1	-	-	0.75	-	1.25
C5	-	1	-	0.75	-	1.25
C6	-	-	1	0.75	-	1.25
C7	1	-	-	0.5	-	1.5
C8	-	1	-	0.5	-	1.5
C9	-	-	1	0.5	-	1.5
C10	1.5	-	-	0.5	-	1
C11	-	1.5	-	0.5	-	1
C12	-	-	1.5	0.5	-	1
C13	1	-	-	0.5	0.5	1
C14	-	1	-	0.5	0.5	1
C15	-	-	1	0.5	0.5	1

### 134 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

Probele C1-C9 urmăresc stabilirea unei corelații între raportul deșeu de sticlă:borax: cenușă asupra capacității de inertizare prin vitrificare a cenușii. Acesta variază de la 1:1:1 pentru probele C1-C3 la 1:0.75:0.25 pentru C4-C6 și respectiv 1:0.5:1.5 pentru sticlele C7-C9. În cadrul fiecărei serii de probe a fost urmărit efectul tipului de deșeu de sticlă folosit asupra proprietăților sticlei finale. Probele C10-C12 urmăresc efectul creșterii cantității de deșeu de sticlă în detrimentul boraxului asupra proprietăților produselor vitrefiate. Ultimul set de probe, C13-C15 au fost realizate cu scopul de a îngloba în sticlă o cantitate suplimentară de deșeu de plumb, peste cea adsorbită în cenușă, în vederea inertizării.

Compoziția oxidică a sticlelor obținute este prezentată în tabelul 3.41

Tabelul 3.41. Compoziția oxidică a sticlelor obținute

Proba	Compoziție oxidică [% molare]								
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
C1	44.291	18.037	1.246	1.796	6.230	5.164	1.102	21.550	0.586
C2	42.737	17.467	0.962	2.332	7.980	5.360	1.098	21.480	0.584
C3	42.247	17.332	0.957	4.799	6.836	4.900	1.092	21.259	0.578
C4	48.558	15.915	1.489	2.248	7.077	6.412	1.379	16.188	0.733
C5	46.987	15.352	1.205	2.784	8.827	6.604	1.375	16.136	0.731
C6	46.453	15.239	1.197	5.250	7.672	6.131	1.366	15.969	0.723
C7	52.838	13.787	1.734	2.702	7.927	7.663	1.658	10.809	0.881
C8	51.251	13.230	1.448	3.237	9.677	7.852	1.653	10.774	0.878
C9	50.672	13.138	1.438	5.702	8.511	7.365	1.641	10.663	0.869
C10	57.012	14.914	1.361	1.763	7.536	5.176	1.082	10.581	0.575
C11	54.665	14.092	0.944	2.552	10.104	5.464	1.077	10.530	0.572
C12	53.769	13.945	0.936	6.159	8.397	4.790	1.068	10.372	0.564
C13	52.829	15.088	1.486	2.142	7.431	6.159	1.314	12.852	0.698
C14	50.943	14.421	1.147	2.780	9.513	6.389	1.309	12.802	0.696
C15	50.260	14.298	1.139	5.709	8.133	5.830	1.299	12.646	0.687

Compozițiile prezentate corespund unor sticle polinare complexe având ca și componente majoritare SiO<sub>2</sub> (42.25-57.01 % molare), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13.14-18.04 % molare) și respectiv Na<sub>2</sub>O (42.25-57.01 % molare).

Topirea s-a realizat în creuzete ceramice neglazurate într-un cuptor electric timp de 90 minute la temperatura de 1200°C după care topitura a fost fasonată prin poansonare într-o matricea metalică paralelipipedică și apoi răcită lent pentru detensionare. Sticlele obținute sunt prezentate în fig. 3.51.

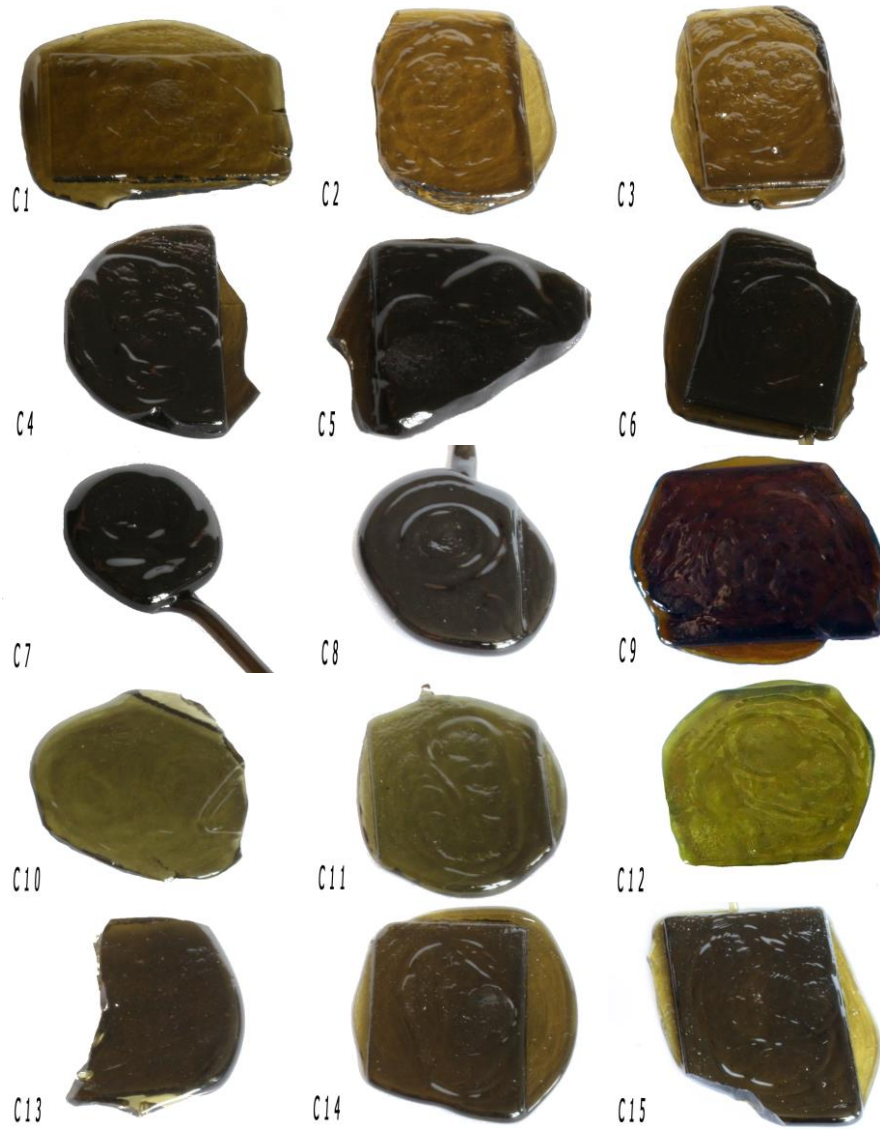


Fig. 3.51. Sticlele obținute din cenușă, deșeurile de sticlă și borax.

Creșterea raportului masic deșeu de sticlă:borax:cenușă fie în favoarea cenușii la 1.25:0:1.75 și respectiv 1:0:2, fie în favoarea deșeurilor de sticlă la 1.75:0:1.25 și respectiv 2:0:1 cu eliminarea concomitentă a fondantului duc la obținerea unor sticle foarte vâscoase și incomplet elaborate în condițiile ridicării temperaturii de topire la 1280°C, timp de 90 minute, rezultatele fiind prezentate în figura 3.52

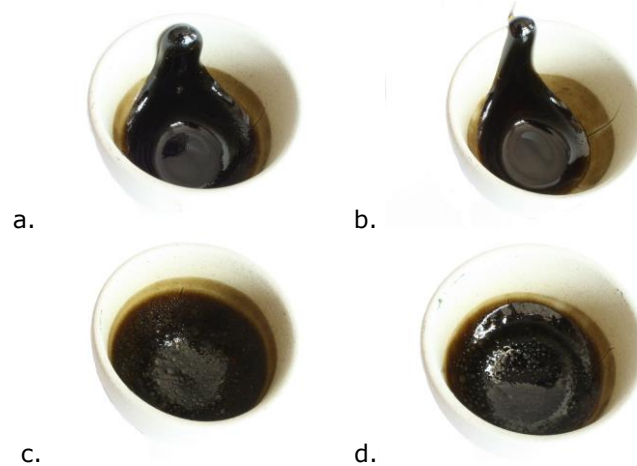


Fig. 3.52. Probele obținute la raportul deșeu de sticlă:borax:cenușă:

- a. 1.25:0:1.75;
- b. 1.75:0:1.25;
- c. 1:0:2;
- d. 2:0:1.

### 3.3.2. Determinări spectrale UV VIS

Determinările spectrofotometrice în domeniul de lungimi de undă corespunzătoare UV-VIS s-au realizat pentru identificarea sursei culorii în probele investigate folosind un aparat UV-VIS Varian Cary 50. Spectrele corespunzătoare sunt prezentate în figurile 3.53-3.57

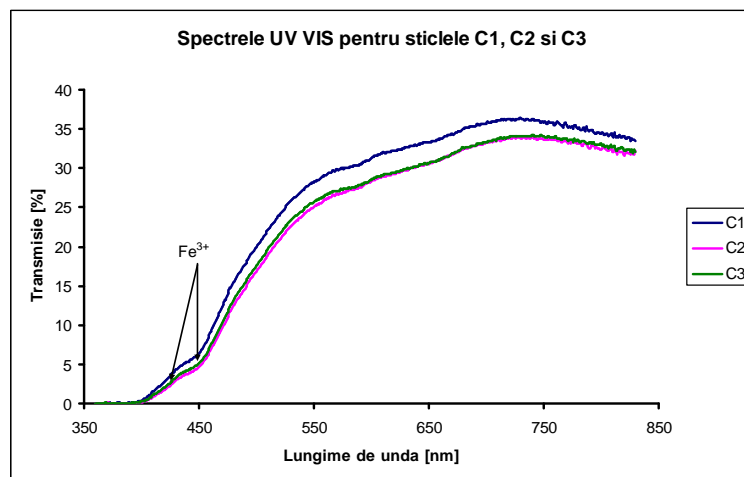


Fig. 3.53. Spectrele UV VIS pentru setul de probe C1-C3.

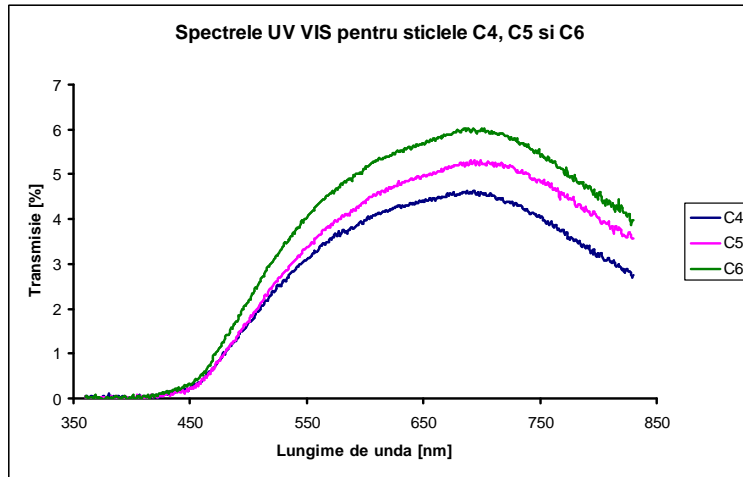


Fig. 3.54. Spectrele UV VIS pentru setul de probe C4-C6.

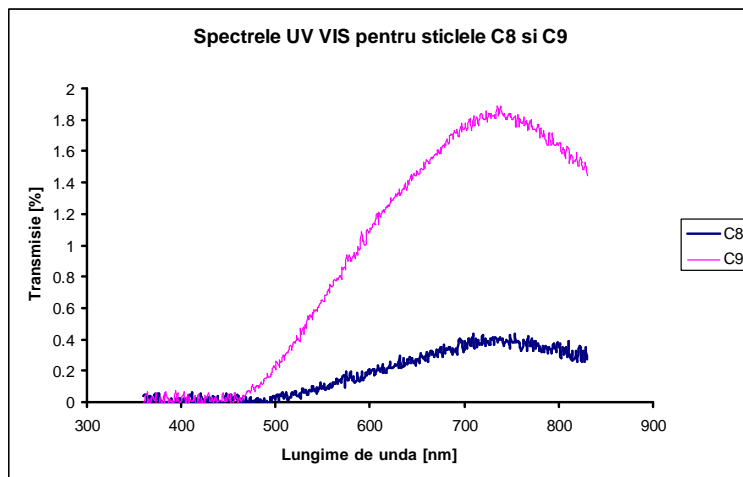


Fig. 3.55. Spectrele UV VIS pentru probele C8 și C9.

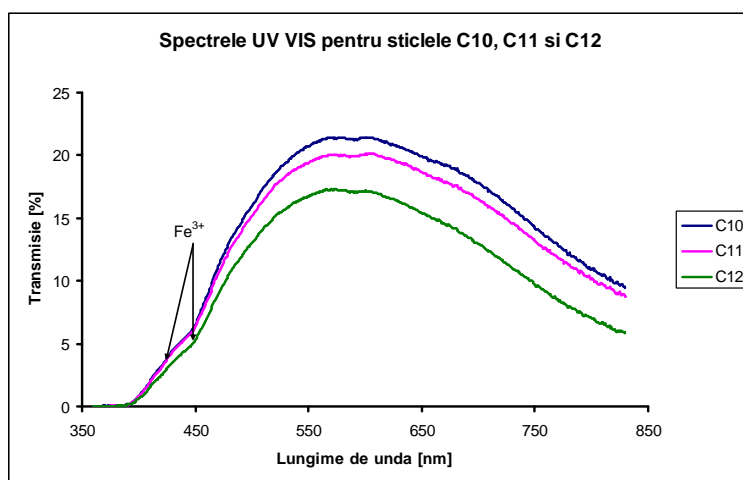


Fig. 3.56. Spectrele UV VIS pentru setul de probe C10-C12.

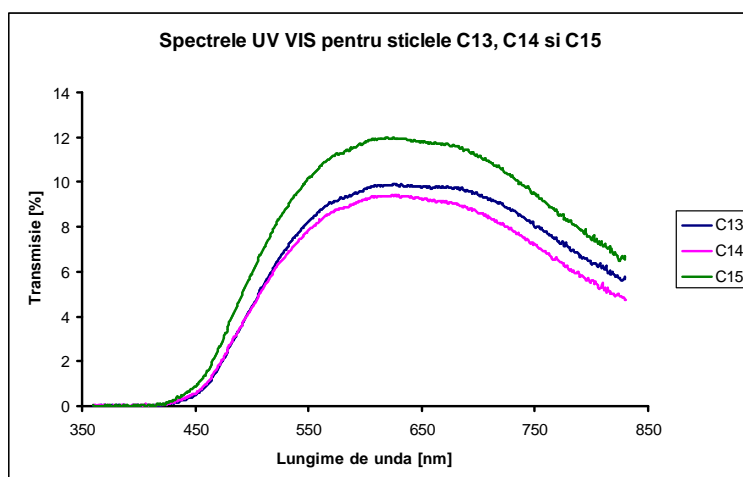


Fig. 3.57. Spectrele UV VIS pentru setul de probe C13-C15.

Echilibrul redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  în aceste sticle este influențat de factori extrinseci (temperatura de topire, caracterul reducător sau oxidant al atmosferei cuptorului, istoria termică a sticlei etc.) și intrinseci (bazicitatea sticlei) [226]. Maximele spectrale corespunzătoare  $\text{Fe}^{2+}$  sunt situate în domeniul IR apropiat, la aproximativ 1000 și respectiv 2000 nm în timp ce cele pentru  $\text{Fe}^{3+}$  apar la aproximativ 384 nm, 416 nm, 445 nm și respectiv 500 nm [227, 228]. Maximele de la 416 și 445 nm se regăsesc și în spectrele probelor C1-C3 și C10-C12.

Valorile bazicității optice a sticlelor sintetizate, calculate cu relația 3.7 sunt prezentate în tabelul 3.42.

Valorile obținute variază într-un domeniu îngust, cuprins între 0.6541 și 0.6593, fiind astfel dificil de corelat cu modificările de culoare apărute în probe. Tenta brună a probelor C1-C9 și C13-C15 se datorează efectului predominant al ionului  $\text{Fe}^{3+}$  în timp ce nuanța verde a probelor C10-C12 sugerează un efect cromofor mai puternic al ionului  $\text{Fe}^{2+}$  [229]. Aceste diferențe pot fi puse pe seama

diferențelor de compoziție, probele C10-C12 înglobând cea mai mare cantitate de deșeuri de sticlă dintre probele studiate, având în consecință cel mai ridicat conținut de SiO<sub>2</sub>. Diferențele de transmisie între probe și deci intensitatea culorii acestora este dată de cantitatea de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din compoziția acestora.

### 3.3.3. Densitatea sticlelor

Valorile densității sticlelor sintetizate, determinate prin metoda picnometrică folosind apa distilată ca lichid de lucru sunt prezentate în tabellul 3.42 alături de parametrii compoziționali și volumele molare calculate cu relațiile 3.1 și respectiv 3.2.

Tabelul 3.42. Densitatea, volumul molar și parametrul compozițional R pentru sticlele obținute

Proba	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]	Bazicitate optică
C1	0.571	2.631	25.297	0.6548
C2	0.612	2.640	25.129	0.6593
C3	0.630	2.644	24.832	0.6593
C4	0.544	2.696	24.844	0.6556
C5	0.584	2.702	24.708	0.6601
C6	0.602	2.714	24.345	0.6601
C7	0.519	2.753	24.483	0.6564
C8	0.557	2.771	24.245	0.6610
C9	0.575	2.754	24.142	0.6610
C10	0.479	2.777	23.535	0.6475
C11	0.534	2.773	23.457	0.6541
C12	0.559	2.769	23.137	0.6542
C13	0.523	2.781	23.879	0.6525
C14	0.569	2.775	23.837	0.6579
C15	0.590	2.768	23.605	0.6579

O imagine comparativă a evoluției densității și respectiv volumului molar cu parametrul structural R pentru setul de probe C1-C9, în funcție de tipul deșeurii de sticlă precursor folosit este prezentată în figura 3.58.

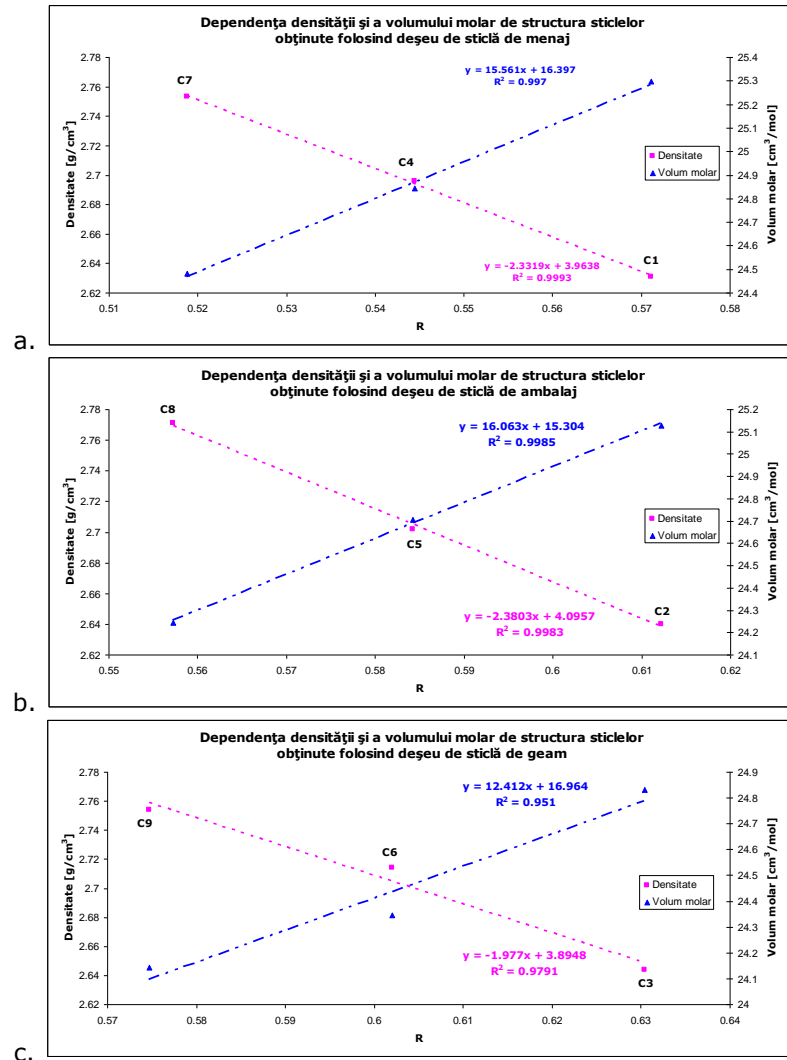


Fig. 3.58. Dependența densității și a volumului molar de parametrul compozițional R pentru sticlele obținute din:

- a. deșeuri de sticlă de menaj;
- b. deșeuri de sticlă de ambalaj;
- c. deșeuri de sticlă de geam.

În toate cele trei cazuri, dependența densității și volumului molar de compoziția sticlelor este cvasiniară, coeficienții de corelare medie pătratică fiind de peste 0.99 pentru seturile de sticle C1, C4, C7 și C2, C5, C8 și respectiv peste 0.97 pentru setul C3, C6, C9. Aceasta se explică prin creșterea coeziunii matricii vitroase și deci a densității odată cu scăderea volumului molar și deci a distanței dintre ioni, cauzată de o creștere a cantității de formatori de rețea, cuantificată prin scăderea valorilor parametrului compozițional.

Probele C10-C12, cu raportul gravimetric deșeu de sticlă:borax:cenușă de 1,5:0,5:1, au în compoziție cantitatea cea mai mare de SiO<sub>2</sub> dintre probele



sintetizate. Prin comparație cu setul C1-C3, având raportul gravimetric deșeu de sticlă:borax:cenușă de 1:1:1, aceste probe au un grad de coeziune superior al matricii vitroase, fapt confirmat de valorile mai mici ale factorului compozițional și respectiv ale volumului molar. Densitatea probelor C10-C12 este în consecință mai mare, fiind cuprinsă între 2.769-2.777 g/cm<sup>3</sup> față de 2.753-2.771 g/cm<sup>3</sup> corespunzătoare probelor din grupul C1-C3.

Probele C13-C14, având raportul gravimetric deșeu de sticlă:borax:deșeu de plumb:cenușă de 1:0.5:0.5:1, au în compoziție o cantitate mai mare de SiO<sub>2</sub> comparativ cu setul de probe C1-C3. Acesta crește coeziunea matricii vitroase, probele având valori ale parametrului structural și ale volumului molar mai mici decât cele ale sticlelor omonime din setul C1-C3. Densitatea acestor sticle este deci superioară celor din grupul C1-C3, având valori cuprinse între 2.768-2.781 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.3.4. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate determinată în conformitate cu standardul ISO 719-1985, este prezentată în tabelul 3.43 alături de factorul de stabilitate hidrolitică:

$$f_{H_2O} = \frac{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%PbO}{\%Na_2O + \%K_2O + \%MgO + \%CaO + \%B_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (3.8)$$

Tabelul 3.43. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase, factorul de stabilitate și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele obținute

Proba	f <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Pierdere de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticla) [μg/g]	Clasa de stabilitate
C1	1.002	17.95	HGB 1
C2	0.949	17.31	HGB 1
C3	0.913	17.56	HGB 1
C4	1.257	15.85	HGB 1
C5	1.189	15.36	HGB 1
C6	1.142	15.31	HGB 1
C7	1.590	11.16	HGB 1
C8	1.499	11.55	HGB 1
C9	1.433	11.68	HGB 1
C10	1.685	10.80	HGB 1
C11	1.545	10.85	HGB 1
C12	1.446	10.93	HGB 1
C13	1.481	14.27	HGB 1
C14	1.383	14.46	HGB 1
C15	1.314	14.94	HGB 1

Toate probele sintetizate au o foarte bună comportare față de acțiunea agresivă a apei, aparținând clasei de stabilitate hidrolitică HGB1, fiind astfel comparabile cu sticlele industriale.

Ilustrarea grafică a corelației stabilitate hidrolitică - compoziție, exprimată prin pierdere de alcalii echivalentă și respectiv factorul de stabilitate, pentru setul

142 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

de probe C1-C9, în funcție de tipul deșeurii de sticlă precursor folosit este prezentată în figura 3.59.

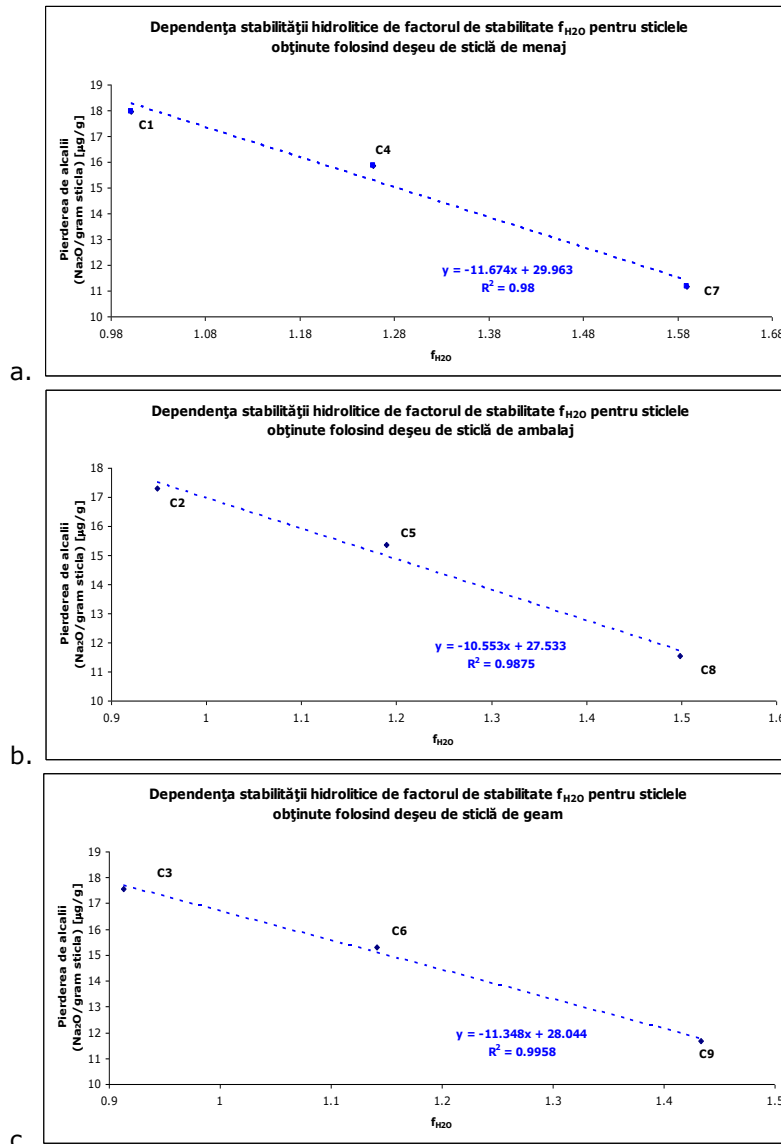


Fig. 3.59. Dependenta stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele obținute din:  
a. deșeuri de sticlă de menaj;  
b. deșeuri de sticlă de ambalaj;  
c. deșeuri de sticlă de geam.

În toate cele trei cazuri se observă o corelație cvasiliniară între stabilitatea hidrolitică și compoziția sticlelor. Creșterea valorilor factorului de stabilitate dată de prezența în compoziția sticlelor a unei cantități mai mari de oxizi mai puțin sensibili

la atacul chimic al apei ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ) se manifestă printr-o îmbunătățire a stabilității la atacul apei.

În cazul probelor C10-C12, cantitatea mai mare de  $\text{SiO}_2$  din compoziția acestora duce la o stabilizare a sticlei prin creșterea coeziunii scheletului vitros, ducând astfel la o îmbunătățire a stabilității hidrolitice, aceasta fiind cuprinsă între 10.8-10.93  $\mu\text{g/g}$   $\text{Na}_2\text{O}$  extras echivalent, superioară probelor omonime C1-C3 care, având cel mai redus factor de stabilitate au corespunzător și cea mai mică stabilitate hidrolitică, între 17.31-17.95  $\mu\text{g/g}$   $\text{Na}_2\text{O}$  extras echivalent.

Probele C13-C14, având o cantitate mai mică de borax, care, așa cum s-a arătat, introduce în compoziția sticlei doi oxizi cu sensibilitate ridicată la atacul apei, duce la o îmbunătățire a stabilității hidrolitice a acestor sticle. Aceasta este cuprinsă între 12.27-14.94  $\mu\text{g/g}$   $\text{Na}_2\text{O}$  extras echivalent, superioară celei corespunzătoare sticlelor C1-C3.

### 3.3.5. Rata de solubilizare a sticlelor

Stabilitatea chimică a sticlelor obținute a fost calculată folosind rata de solubilizare a acestora conform relației 3.4. Valorile ratei de solubilizare pentru sticlele realizate sunt prezentate în tabelul 3.44 și ilustrate grafic în figura 3.60.

Tabelul 3.44. Rata de solubilizare  $D_r$  pentru sticlele obținute

Proba	Rata de solubilizare [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ ]								
	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
C1	0.0257	0.0258	0.0258	0.0000	0.0000	0.0001	0.0813	0.0879	0.0882
C2	0.0239	0.0241	0.0241	0.0000	0.0000	0.0002	0.0870	0.0880	0.0893
C3	0.0240	0.0240	0.0242	0.0000	0.0000	0.0002	0.0825	0.0856	0.0866
C4	0.0135	0.0136	0.0136	0.0000	0.0000	0.0001	0.0654	0.0659	0.0662
C5	0.0117	0.0119	0.0119	0.0000	0.0000	0.0001	0.0631	0.0635	0.0637
C6	0.0129	0.0130	0.0123	0.0000	0.0000	0.0001	0.0629	0.0632	0.0634
C7	0.0000	0.0000	0.0101	0.0000	0.0000	0.0000	0.0333	0.0345	0.0343
C8	0.0000	0.0000	0.0109	0.0000	0.0000	0.0000	0.0342	0.0342	0.0343
C9	0.0000	0.0000	0.0104	0.0000	0.0000	0.0000	0.0354	0.0354	0.0358
C10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0313	0.0313	0.0314
C11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0313	0.0313	0.0314
C12	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0313	0.0314	0.0314
C13	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0318	0.0319	0.0323
C14	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0319	0.0319	0.0323
C15	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0320	0.0321	0.0323

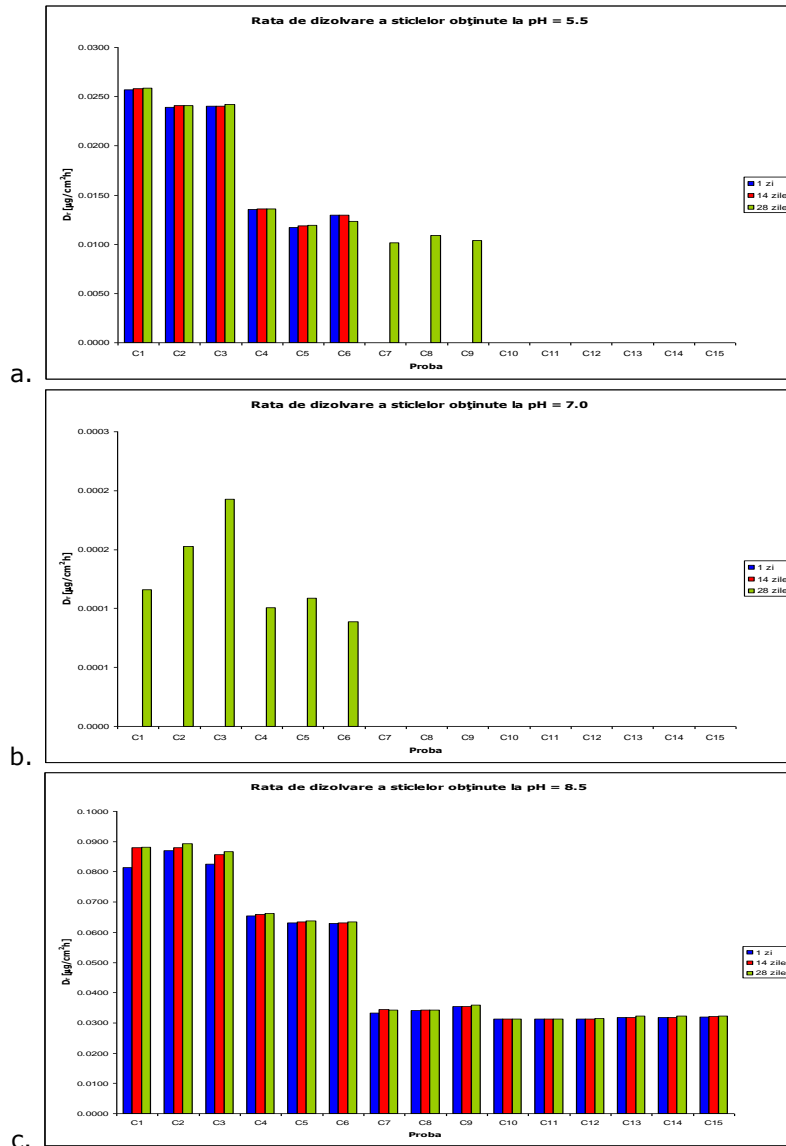


Fig. 3.60. Dependența ratei de solubilizare a sticlelor obținute de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:

- a. pH = 5.5,
- b. pH = 7.0,
- c. pH = 8.5.

Rata de solubilizare a tuturor probelor obținute este mult inferioară celor obținute doar din cenușă și agent fondant, fiind cuprinsă între 0-0.0893  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  la termenul de 28 zile față de 2.533-11.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ .

Comportarea acestor sticle la agresiune chimică este în strânsă corelație cu compoziția acestora. Sticlele C1-C9 prezintă o sensibilitate scăzută la atacul mediului acid la cele trei termene considerate și la cel al mediului neutru doar după

28 zile. Rata de solubilizare corespunzătoare este cuprinsă între 0.0101-0.0258  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  și respectiv în domeniul 0-0.002  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ . Sticlele C7-C9, având un raport gravimetric deșeu de sticlă:borax: cenușă de 1:0.5:1.5 sunt sensibile doar în mediu acid la termenul de 28 zile ( $D_r = 0.0101-0.0109 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ ). Scăderea cantității de borax fie prin înlocuirea cu deșeu de sticlă în probele C10-C12 sau cu deșeu de plumb în probele C13-C15 duce la completa inertizare a acestora față de agresiunea mediilor acid și neutru.

În mediu bazic toate sticlele sintetizate prezintă sensibilitatea cea mai ridicată datorită atacului direct asupra scheletului vitros prin solubilizarea atât a  $\text{B}_2\text{O}_3$  cât și a  $\text{SiO}_2$ . Rata de solubilizare scade cu creșterea cantității de cenușă (probele C1-C9) la toate cele trei termene fiind cuprinsă între 0.0343-0.0893  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ , ea puând fi corelată cu proporția de oxizi acizi ( $\text{SiO}_2$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) din sticle. Înlocuirea unei părți din borax cu deșeu de sticlă (probele C10-C12) sau cu deșeu de plumb duce la o scădere a sensibilității la atacul alcalin la valori între 0.0314-0.0323  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  datorită substituirii  $\text{B}_2\text{O}_3$ , mai susceptibil de a reacționa cu mediul bazic decât  $\text{SiO}_2$ .

### 3.3.6. Imobilizarea plumbului în matricea vitroasă

Capacitatea de imobilizare a plumbului în matricea vitroasă a fost determinată conform American Extraction Procedure Toxicity Test [222]. Concentrația  $\text{Pb}^{2+}$  în extract a fost determinată folosind un spectrofotometru de absorbție atomică tip Varian SpectrAA 110.

Cantitățile de plumb extrase de cele trei medii agresive chimic, exprimate în procente de plumb extras din totalul existent în compoziția sticlei sunt prezentate în tabelul 3.45 și ilustrate grafic în figura 3.61.

Tabelul 3.45. Solubilizarea plumbului din sticlele obținute

Proba	$\text{Pb}^{2+}$ solubilizat [%]			$\text{Pb}^{2+}$ solubilizat [%]			$\text{Pb}^{2+}$ solubilizat [%]		
	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
C1	0.023	0.023	0.023	SLD	SLD	SLD	0.140	0.143	0.145
C2	0.021	0.022	0.023	SLD	SLD	SLD	0.152	0.154	0.156
C3	0.022	0.023	0.023	SLD	SLD	SLD	0.139	0.142	0.149
C4	0.017	0.017	0.017	SLD	SLD	SLD	0.115	0.121	0.127
C5	0.016	0.016	0.016	SLD	SLD	SLD	0.114	0.114	0.115
C6	0.016	0.017	0.017	SLD	SLD	SLD	0.108	0.112	0.113
C7	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.083	0.084	0.086
C8	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.080	0.083	0.085
C9	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.082	0.083	0.087
C10	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.039	0.041	0.042
C11	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.037	0.039	0.041
C12	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.039	0.040	0.041
C13	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.042	0.042	0.044
C14	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.043	0.045	0.048
C15	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.042	0.045	0.047

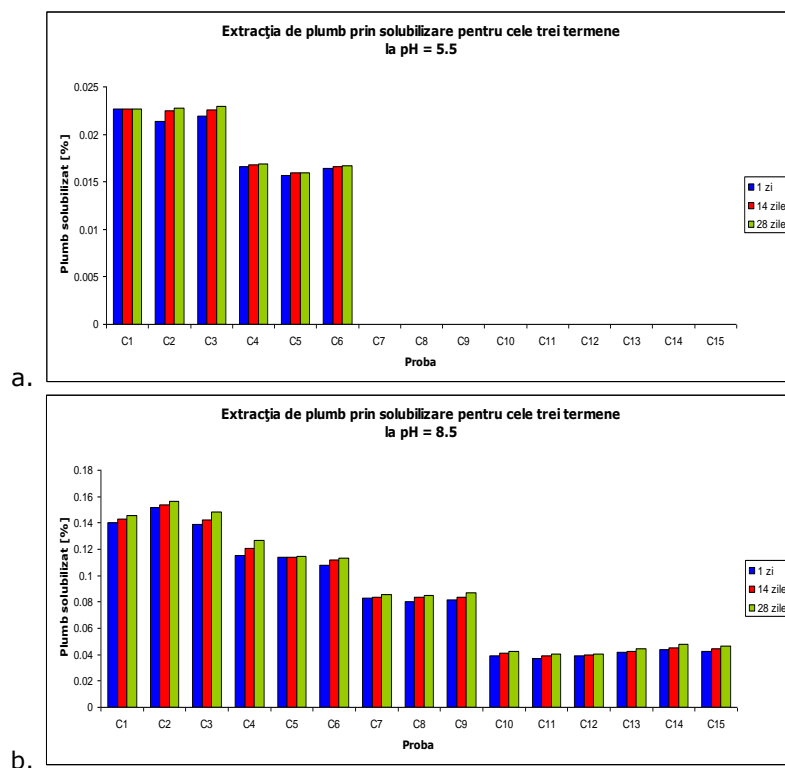


Fig. 3.61. Dependența cantității de plumb solubilizate din sticlele obținute de durata de expunere la atacul chimic al unor medii cu:  
 a. pH = 5.5,  
 b. pH = 8.5.

Pierderile de plumb prin solubilizare în cele trei medii agresive chimic sunt foarte reduse pentru toate sticlele, indiferent de termen, fiind cuprinse între 0 și 0.156 % din totalul existent în compoziția acestora.

Capacitatea sticlelor de a fixa plumbul în matricea vitroasă depinde în mod esențial de compoziția acestora, prezentând o comportare similară cu stabilitatea chimică, discutată anterior. Toate sticlele prezintă o capacitate de retenție a plumbului superioară în cazul atacului chimic al mediilor neutru și acid comparativ cu mediul bazic. Sticlele din setul C1-C9 sunt puțin sensibile la agresiune acidă, această sensibilitate scăzând prin înlocuirea boraxului cu cenușă. Valorile extracției de plumb sunt cuprinse între 0.016-0.023 % la termenul de 28 zile. Probele C7-C9, corespunzătoare unui raport gravimetric deșeu de sticlă:borax:cenușă de 1:0.5:1.5 sunt complet inerte față de atacul acid. Sticlele C10-C12 și respectiv C13-C15, în care boraxul a fost substituit parțial fie cu deșeu de sticlă fie cu deșeu de plumb fixează complet plumbul în matricea vitroasă.

Aceeași situație de perfectă inertizare a plumbului în sticlă se regăsește pentru toate sticlele sintetizate supuse atacului chimic al mediului cu pH = 7.0, indiferent de timpul de atac.

Explicația acestei comportări față de agresiunea mediilor acid și neutru este dată de stabilitatea matricii vitroase față de aceste medii. Ioni de  $Pb^{2+}$  sub formă octaedrică  $[PbO_6]$  este încapsulat în golurile rețelei vitroase formată de  $SiO_2$  și  $B_2O_3$ .

Sensibilitatea foarte redusă a scheletului vitros la agresivitatea celor două medii face ca pierderile de  $Pb^{2+}$  să fie extrem de mici [240, 241, 242].

În mediu bazic pierderile de plumb pentru toate sticlele sintetizate prezintă valori mai ridicate datorită atacului direct asupra scheletului vitros prin solubilizarea atât a  $B_2O_3$  cât și a  $SiO_2$ . Valorile acesteia sunt reduse, fiind cuprinse între 0.041-0.156 % la termenul de 28 zile. Substituirea boraxului cu cenușă (probele C1-C9), cu deșeu de sticlă (probele C10-C12) și respectiv cu deșeu de plumb (C13-C15) duce la o mai bună retenție a plumbului în sticlă. Aceasta se explică prin creșterea cantității de  $SiO_2$  în defavoarea  $B_2O_3$ , mai susceptibil la solubilizare în mediu alcalin.

### 3.3.7. Discuții

Cenușa de tip fly ash folosită a provenit din procesul de îndepărtare a  $Pb^{2+}$  dintr-o soluție reziduală sintetică, devenind astfel un deșeu potențial periculos, datorită conținutului de plumb adsorbit. De aceea s-a impus ecologizarea ei, soluția propusă fiind vitrificarea. Alături de cenușă s-au folosit deșeuri de sticlă existente în mod curent în cadrul deșeurilor municipale: sticlă de ambalaj, menaj și respectiv geam și borax introdus datorită efectului său fondant cu repercursiuni directe asupra consumului de energie pentru topire și respectiv al prețului final al procesului de inertizare.

A fost urmărit efectul raportului procentual deșeu de sticlă:borax:cenușă asupra proprietăților sticlelor obținute și de asemenea posibilitatea înglobării unei cantități suplimentare de deșeu cu plumb rămasă neadsorbită de cenușă. Au fost stabilite limitele acestor rapoarte pentru care mai poate fi obținută sticlă în condiții de topire avantajoase din punct de vedere economic. S-a dovedit că eliminarea completă a boraxului, deși avantajoasă din punct de vedere al stabilității chimice a sticlelor, duce la obținerea unor mase vitroase incomplet elaborate la temperatura de lucru de 1200°C.

Culoarea acestor sticle, variind între galben brun și verzui se datorează ionilor de fier, introduși în speciali cu cenușa. Echilibrul  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$  este influențat de diferențele compoziționale dintre probe.

A fost măsurată densitatea sticlelor obținute prin metoda picnometrică, valorile acesteia fiind cuprinse între 2.631-2.777 g/cm<sup>3</sup>. Creșterea cantității de deșeu de sticlă, de cenușă sau de deșeu de plumb pe seama scăderii corespunzătoare a adaosului de borax duce la o creștere a gradului de coeziune al rețelei vitroase, fapt confirmat de scăderea volumului molar și creșterea corespunzătoare a densității, cele două mărimi aflându-se într-o dependență cvasiliniară de parametrul compozițional R.

Avantajul utilizării deșeurilor de sticlă alături de cenușă și borax se reflectă și în stabilitatea hidrolitică superioară a acestor sticle comparativ cu cele din cenușă și borax, toate probele aparținând clasei de stabilitate HGB 1. Folosirea factorului de stabilitate  $f_{H_2O}$  s-a dovedit utilă, existând o dependență cvasiliniară între acesta și stabilitatea hidrolitică a sticlelor. Scăderea cantității de borax duce la o îmbunătățire a stabilității sticlelor la agresivitatea chimică a apei prin scăderea corespunzătoare a cantității de  $Na_2O$  din compoziția sticlelor, oxid sensibil la solubilizare în urma atacului hidrolitic.

Stabilitatea chimică a sticlelor a fost exprimată prin rata de solubilizare  $D_r$  măsurată în trei medii cu pH diferit (5.5, 7.0 și 8.5) la trei termene: o zi, 14 și respectiv 28 zile. Toate sticlele studiate prezintă o stabilitate chimică superioară celor realizate plecând de la cenușă și borax. Sticlele sunt mai sensibile la acțiunea

agresivă a mediului alcalin, care atacă scheletul vitros prin solubilizarea oxizilor cu rol formator:  $\text{SiO}_2$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  și foarte puțin sensibile și respectiv inerte la atacul chimic al mediilor acid și neutru. Se poate stabili o dependență directă între structura sticlelor, determinată de compoziția acestora și stabilitatea lor chimică, prezentată în figura 3.61 pentru setul de probe C1-C9.

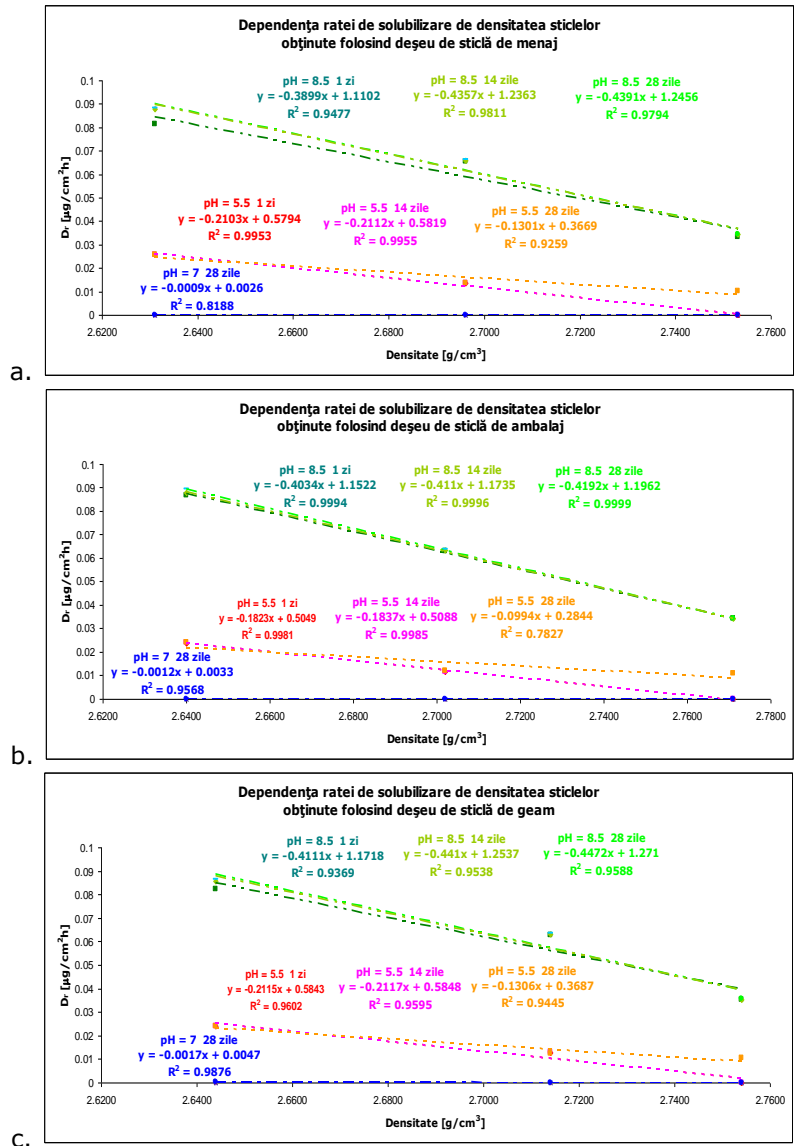


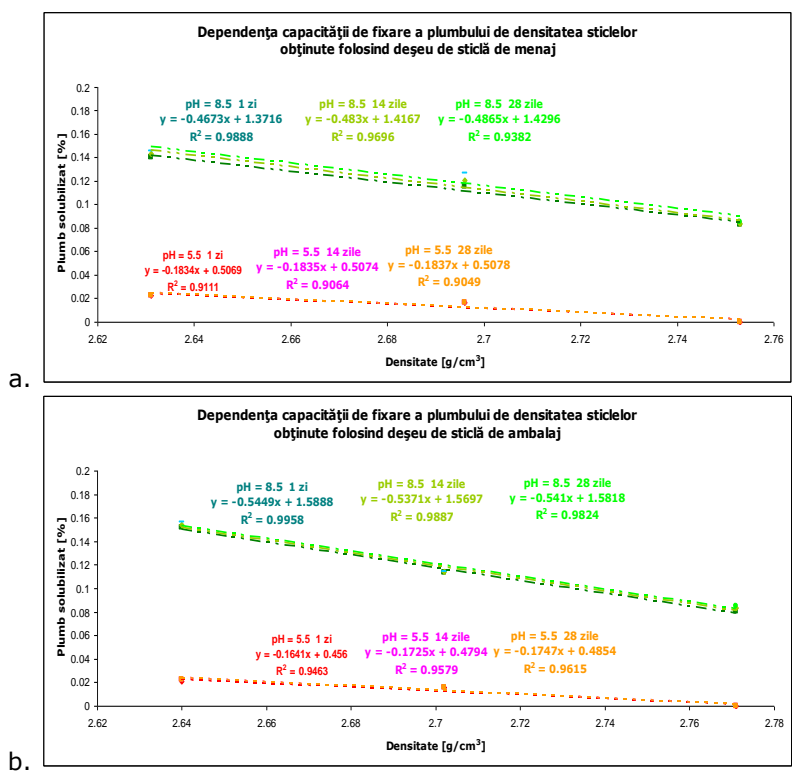
Fig. 3.61. Dependența ratei de solubilizare de densitatea sticlelor obținute din:  
 a. deșeuri de sticlă de menaj;  
 b. deșeuri de sticlă de ambalaj;  
 c. deșeuri de sticlă de geam.

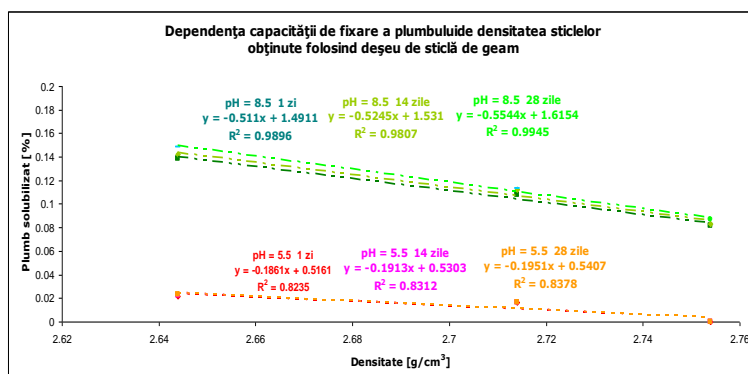


### 3.3 – Imobilizarea prin vitrificare a plumbului adsorbit 149

Pentru toate sticlele obținute există o corelație cvasiniară între stabilitatea chimică exprimată prin rata de solubilizare  $D_r$  și gradul de coeziune al matricii vitroase reflectat de densitatea sticlelor, coeficientul de corelare medie pătratică fiind cuprins între 0.7827 și 0.9999. Panta negativă a dreptelor de regresie reflectă influența pozitivă a densității asupra stabilității chimice a sticlelor.

Capacitatea de reținere a plumbului în matricea vitroasă, esențială pentru utilizarea acestor sticle ca medii de inertizare a cenușilor cu plumb, a fost urmărită în acord cu standardele internaționale, folosind trei medii cu pH diferit (5.5, 7.0 și 8.5) la trei termene distincte: 1, 14 și respectiv 28 zile. Pierderile de plumb sunt foarte reduse pentru toate cele trei medii agresive, fiind mai mari în urma agresiunii mediului bazic comparativ cu atacul chimic al mediului acid și respectiv neutru, față de care sticlele sunt inerte. Se poate stabili o relație directă între cantitatea de plumb solubilizată din sticlă și structura acesteia, exprimată prin densitate, ilustrată în figura 3.62 pentru probele C1-C9.





C.

Fig. 3.62. Dependența pierderilor de plumb prin solubilizare de densitatea sticlelor obținute din:

- deșeuri de sticlă de menaj;
- deșeuri de sticlă de ambalaj;
- deșeuri de sticlă de geam.

Toate sticlele obținute prezintă o dependență cvadratică a capacității de imobilizare a plumbului de structura sticlei, gradul de coeziune al matricii vitroase fiind reflectat de densitate, coeficientul de corelare medie pătratică fiind cuprins între 0.8235 și 0.9958. Panta negativă a dreptelor de regresie reflectă influența pozitivă a densității asupra stabilității chimice a sticlelor.

Comportarea celor trei tipuri de deșeuri de sticlă utilizate: menaj, ambalaj și geam, este foarte asemănătoare, stabilitatea chimică și capacitatea de inertizare a plumbului fiind apropiate, criteriul de alegere fiind legat doar de disponibilitatea deșeurilor de sticlă.

### 3.3.8. Concluzii

Cenușa de tip fly ash folosită în prealabil în procesul de îndepărtare a  $Pb^{2+}$  dintr-o soluție reziduală sintetică poate fi inertizată prin vitrificare alături de deșeuri de sticlă și borax ca agent fondant.

Deși influențează negativ rezistențele chimice ale sticlei, prezența boraxului este necesară în condițiile în care se impune vitrificarea cenușii în condiții cât mai avantajoase din punct de vedere energetic.

Culoarea sticlelor se datorează prezenței  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  în echilibru în sticlă. Deplasarea acestuia sub acțiunea bazicității sticlei duce la modificarea culorii de la verzui caracteristic  $Fe^{2+}$  la galben-marou specific  $Fe^{3+}$ .

Densitatea sticlelor depinde de raportul deșeu de sticlă:borax:cenușă, crescând cu scăderea adaosului de borax. Valoarea densității este cuprinsă între 2.631-2.777 g/cm<sup>3</sup>, fiind apropiată de cea a sticlelor industriale (2.4-2.8 g/cm<sup>3</sup>) [224].

Sticlele sintetizate prezintă o foarte bună stabilitate hidrolitică, toate aparținând clasei de stabilitate HGB 1. A fost pusă în evidență o corelație cvasiliniară între densitate ca parametru structural și stabilitatea sticlelor la atacul apei. Scăderea cantității de borax prin înlocuire parțială cu deșeu de sticlă, cenușă sau deșeu de plumb are un efect pozitiv asupra stabilității hidrolitice a sticlelor obținute.

### 3.3 – Imobilizarea prin vitrificare a plumbului adsorbit 151

Valoarea pierderii de alcalii echivalente, determinată conform ISO 719-1985, este cuprinsă între 10.80-17.95  $\mu\text{g/g}$  sticlă.

Stabilitatea sticlelor la agresivitatea chimică a unor medii cu pH diferit (5.5, 7.0 și 8.5) a fost măsurată prin determinarea ratei de solubilitate la trei termene (1, 14 și 28 zile). Dependența acestora de compoziție este ilustrată de corelația cvasiliniară dintre rata de solubilizare și densitatea sticlelor. Acestea sunt mai sensibile la agresiunea alcalină și mai puțin la cea acidă respectiv sunt complet inerte față de mediul neutru. Valorile ratei de solubilizare sunt cuprinse între 0-0.893  $\mu\text{g/cm}^2\text{h}$  la termenul de 28 zile.

Capacitatea de fixare a plumbului, măsurată în conformitate cu American Extraction Procedure Toxicity, este esențială pentru utilizarea acestor sticle ca medii de inertizare a cenușilor cu plumb. Pierderile de plumb prin solubilizare sunt foarte reduse pentru toate cele trei medii agresive, fiind cuprinse între 0-0.0893 %. Acestea depind de structura sticlelor, fapt confirmat de variația cvasiliniară a cantității de plumb extrase cu densitatea acestora, care reflectă gradul de coeziune al matricii vitroase și implicit capacitatea de încapsulare a  $\text{Pb}^{2+}$ .

Rezultatele obținute confirmă viabilitatea soluției propuse pentru inertizarea prin vitrificare a cenușii conținând plumb, alături de deșeurile de sticlă, aflate în cantități mari în deșeurile municipale, cu obținerea unor sticle având o foarte bună stabilitate chimică, în condiții economic avantajoase [135].

### 3.4. Imobilizarea și valorificarea $\text{Fe}_2\text{O}_3$ din nămolul rezultat la potabilizarea apelor subterane

#### 3.4.1. Date generale despre formarea nămolului

Nămolul utilizat a provenit de la spălarea filtrelor de tratare și potabilizare a apelor subterane. Procesele de tratare pentru sursele de apă subterane bogate în fier și mangan, dar cu o duritate acceptabilă, includ în general operații de oxidare și îndepărtare a precipitatelor de fier și mangan formate (operații de deferizare - demanganizare). Prezența fierului și manganului în apă poate influența organismele în funcție de concentrația, limita maximă admisă în România, conform legii nr. 311/2004 fiind de 0.2 mg/L pentru fier și 0.05 mg/L pentru mangan [243]. Peste această limită se favorizează dezvoltarea ferobacteriilor respectiv a magnobacteriilor care pot fi găsite în izvoare, puțuri, lacuri, rezervoare și conducte și din a căror prezență în apă decurg o serie de neajunsuri [244, 245]:

- apa se tulbură și devine brună datorită bacteriilor moarte, descompunerea acestora generând gust și miros neplăcut;
- se formează depozite mari în conducte, aparate de măsură, rezervoare, micșorându-se astfel secțiunea de scurgere până la obturarea completă;
- bacteriile moarte pot bloca filtrele de nisip;
- bacteriile vii secretă o substanță mucilaginoasă care ajunsă la filtre, formează bulgări de nisip compactat care creează fisuri în masa filtrantă;
- ferobacteriile au posibilitatea de a metaboliza fierul fie din apă, fie din conductele sau suprafețele metalice cu care sunt în contact, provocând grafitizarea conductelor din fontă.

Apa subterană, conținând fier și mangan peste limitele admise prin STAS sub formă de ioni  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$ , este adusă la suprafață cu ajutorul pompelor fiind transportată prin conducte de legătură la stația de tratare. Pentru ca eliminarea acestor ioni să fie cât mai bună, în prealabil se realizează o aerare a apei în urma căreia are loc oxidarea  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$  la hidroxid de fier, respectiv dioxid de mangan care vor precipita și se vor depune în etapa următoare de filtrare.

Nămolul utilizat provine din procesul de spălare a nisipului folosit la deferizare în etapa de filtrare. Principalii ioni prezenți în compoziția acestuia, determinați folosind un analizor de fluorescență RX tip Niton XL 3, sunt (% gravimetrice): 83.00%  $\text{Fe}^{3+}$ , 10.03%  $\text{Mn}^{2+}$  și respectiv 5.41%  $\text{Ca}^{2+}$ . Ținând cont de concentrația ridicată a fierului, în continuare s-a propus o alternativă de inertizare a acestui deșeu prin vitrefiere.

#### 3.4.2. Compoziția oxidică a sticlelor

Alături de nămolul provenit din spălarea filtrelor din faza de deferizare a apei s-a utilizat ca deșeu de sticlă ecranul tubului cinescop, a cărui compoziție, determinată prin fluorescență RX este: 64.23%  $\text{SiO}_2$ , 8.06%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 9.35%  $\text{K}_2\text{O}$ , 2.18%  $\text{CaO}$ , 1.04%  $\text{MgO}$ , 7.99%  $\text{BaO}$ , 3.89%  $\text{SrO}$  și respectiv 3.26%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (% gravimetrice).

Pe lângă cele două deșeuri, rețetele includ:

- nisip ca sursă de SiO<sub>2</sub>, introdus în scopul stabilizării matricii vitroase;
- borax și acid boric, introduși datorită efectului fondant al B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Na<sub>2</sub>O (în cazul boraxului)
- LiF și CaF<sub>2</sub> care joacă rolul de agenți de nucleație favorizând cristalizarea heterogenă α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit).

În vederea utilizării, deșeurile de sticlă de ecran au fost măcinat în prealabil, fiind reținută fracțiunea granulometrică corespunzătoare trecerii pe sita cu ochiuri de 100 μm. Nămolul a fost uscat în etuvă la 110°C timp de 12 ore.

Topirea amestecului de materii prime și deșeurile s-a realizat în creuzete ceramice la temperatura de 1250°C timp de 90 de minute.

Rețetele de obținere a primului set de probe sunt prezentate în tabelul 3.49

Tabelul 3.49. Rețetele de obținere a sticlelor P1-P6 [g]

Proba	Deseu CRT	Borax	Acid boric	Nisip	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (din nămol)
P1	8.0		15.0	20.0	10.0
P2	8.0		20.0	20.0	10.0
P3	8.0		25.0	20.0	10.0
P4	8.0	15.0		20.0	10.0
P5	8.0	20.0		20.0	10.0
P6	8.0	25.0		20.0	10.0

Aceste probe au urmărit efectul tipului și a cantității de fondant asupra formării sticlei. Cantitatea de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din rețete a fost astfel aleasă încât să se încadreze în intervalul compozițional 15-25%, pentru care în sticlă apare efectul de aventurin [248, 249].

Rezultatele obținute prin topire la 1250°C au fost topituri neomogene, cu vâscozitate ridicată, care nu au curs din creuzete. Întrucât ridicarea temperaturii de topire s-a considerat inacceptabilă din punct de vedere economic, s-a trecut la setul următor de probe în care s-a urmărit evoluția paralelă a celor doi fondanți în condițiile reducerii progresive a cantității de nisip din materiile prime, concomitent cu creșterea cantității de deșeu CRT cu scopul de a menține o cantitate de SiO<sub>2</sub> în sticle suficientă pentru a asigura stabilitatea chimică a acestora. Rețetele de obținere sunt prezentate în tabelul 3.50

Tabelul 3.50. Rețetele de obținere a sticlelor P7-P14 [g]

Proba	Deseu CRT	Borax	Acid boric	Nisip	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> din nămol
P7	10.0	25.0		18.0	10.0
P8	10.0		25.0	18.0	10.0
P9	14.0	25.0		14.0	10.0
P10	14.0		25.0	14.0	10.0
P11	18.0	25.0		10.0	10.0
P12	18.0		25.0	10.0	10.0
P13	22.0	25.0		6.0	10.0
P14	22.0		25.0	6.0	10.0

**154 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3**

Substituirea nisipului, mai greu fuzibil cu deșeul de sticlă CRT a dus la creșterea gradului de elaborare a sticlelor și scăderea vâscozității acestora, însă, în cazul folosirii  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , doar începând cu proba P13, topiturile au curs suficient de bine astfel încât să poată fi frite. Pentru toate rețetele folosite, sticlele cu  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , cu vâscozitate mai ridicată, au curs mai greu și au fost mai puțin afinate, prezentând resturi netopite, astfel că nici proba P14 nu a putut fi folosită pentru fritare. De aceea, în continuare a fost folosit doar boraxul, renunțând la utilizarea acidului boric.

Pentru a determina limita superioară de înglobare a nămolului în aceste sticle au fost testat o serie de compoziții conținând  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peste domeniul de 15-25% menționat în literatură, rețetele de obținere fiind prezentate în tabelul 3.51.

Tabelul 3.51. Rețetele de obținere a sticlelor P15-P17

Proba	Deseu CRT [g]	Borax [g]	Nisip [g]	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (din nămol)	
				[g]	[%]
P15	22.0	25.0	6.0	18.0	24.21
P16	22.0	25.0	6.0	20.0	26.07
P17	22.0	25.0	6.0	22.0	27.82

Depășirea cantității de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peste valoarea de 25% gravimetrice (corespunzător probei P15, în care conținutul de oxid feric este 24.21%) duce la obținerea unor sticle cristalizate în masă în crezete, cu vâscozitate mare și omogenitate redusă, care nu au putut fi turnate.

În continuare sunt prezentate rețetele pentru probele care au putut fi obținute ca sticle bine elaborate, omogene și care au fost supuse investigațiilor ulterioare (tabelul 3.52).

Tabelul 3.52. Rețetele de obținere a sticlelor P18-P35 [g]

Proba	Deseu CRT	Borax	Nisip	$\text{LiF}^*$	$\text{CaF}_2^*$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ din nămol
P18	24.0	25.0	4.0			10.0
P19	24.0	25.0	4.0			13.0
P20	26.0	25.0	2.0			10.0
P21	26.0	25.0	2.0			13.0
P22	26.0	25.0	2.0			15.0
P23	26.0	25.0	2.0			18.0
P24	26.0	25.0	2.0	2.5		10.0
P25	26.0	25.0	2.0		2.5	10.0
P26	26.0	25.0	2.0	2.5		13.0
P27	26.0	25.0	2.0		2.5	13.0
P28	28.0	25.0	0.0			10.0
P29	28.0	25.0	0.0			13.0
P30	28.0	25.0	0.0			15.0
P31	28.0	25.0	0.0			18.0
P32	28.0	25.0	0.0	2.5		10.0
P33	28.0	25.0	0.0		2.5	10.0
P34	28.0	25.0	0.0	2.5		13.0
P35	28.0	25.0	0.0		2.5	13.0

\*  $\text{LiF}$  și  $\text{CaF}_2$  au fost adăugate ca % peste 100%.

Plecând de la compoziția probei P13, care a generat o sticlă bine afinată și omogenă în condițiile de topire menționate anterior, în probele P18-P19 P20-P23 și respectiv P28-P31, nisipul a fost redus cantitativ față de proba P13, crescând corespunzător adaosul de deșeu CRT, urmărind efectul modificării adaosului de nămol asupra sticlelor obținute. Probele P24-P27 și P32-P35 analizează influența a doi agenți de nucleație, LiF și CaF<sub>2</sub> introduși cu scopul intensificării procesului de cristalizare a hematitului, pentru două concentrații diferite de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din compoziția sticlelor.

Compoziția oxidică a acestor sticle este prezentată în tabelul 3.53.

Tabelul 3.53. Compoziția oxidică a sticlelor P18-P35

Proba	Compoziție oxidică [% molare]										
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	BaO	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>
P18	36.66	28.04	17.55	2.70	2.38	0.71	1.42	1.02	0.87	7.08	1.57
P19	35.59	27.23	17.04	2.63	2.69	0.69	1.38	0.99	0.84	8.94	1.99
P20	35.23	27.98	18.42	2.92	2.46	0.76	1.53	1.10	0.94	7.07	1.57
P21	34.21	27.17	17.89	2.84	2.77	0.74	1.49	1.07	0.91	8.92	1.98
P22	33.56	26.66	17.55	2.79	2.97	0.73	1.46	1.05	0.89	10.10	2.24
P23	32.64	25.92	17.07	2.71	3.25	0.71	1.42	1.02	0.87	11.78	2.62
P28	34.23	28.27	18.29	3.18	2.57	0.83	1.67	1.20	1.02	7.14	1.59
P29	33.23	27.44	17.76	3.09	2.88	0.81	1.62	1.17	0.99	9.01	2.00
P30	32.60	26.92	17.42	3.03	3.08	0.79	1.59	1.14	0.97	10.20	2.26
P31	31.69	26.17	16.93	2.94	3.37	0.77	1.55	1.11	0.95	11.89	2.64

Sticlele P24, P25 au aceeași compoziție cu P20, similar P26, P27 și P21 și respectiv P32, P33 cu P28 și P34, P35 cu P29, având în plus LiF și respectiv CaF<sub>2</sub>.

Compoziția tuturor probelor corespunde unor sticle polinare complexe silico-boro-sodice conținând fier.

### 3.4.3. Densitatea sticlelor

Densitatea sticlelor sintetizate, măsurată picnometric folosind apa distilată ca lichid de lucru sunt prezentate în tabelul 3.54, alături de parametrii compoziționali și volumele molare calculate cu relațiile 3.1 și respectiv 3.2.

Tabelul 3.54. Densitatea, volumul molar și parametrul compozițional R pentru sticlele obținute

Proba	R	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Volum molar [cm <sup>3</sup> /mol]
P18	0.546	2.599	28.273
P19	0.592	2.583	29.138
P20	0.582	2.582	28.540
P21	0.629	2.580	29.253
P22	0.661	2.569	29.597
P23	0.708	2.564	30.190
P28	0.600	2.581	28.701
P29	0.648	2.576	29.449
P30	0.680	2.567	29.749
P31	0.729	2.562	30.385

O ilustrare a evoluției densității și respectiv volumului molar cu parametrul structural R pentru probele P18, P20 și P28, respectiv P19, P21 și P29, în care s-a modificat raportul deșeu CRT/nisip, este prezentată în figura 3.55.

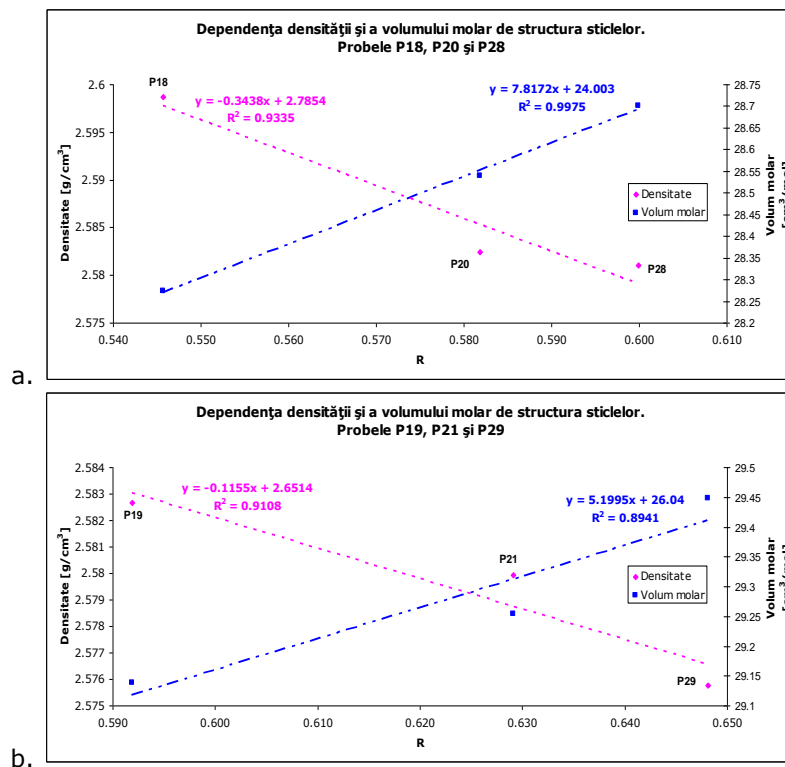


Fig. 3.55. Dependenta densității și a volumului molar de parametrul compozițional R pentru sticlele:

- a. conținând 10% grav. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- b. conținând 13% grav. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Pentru ambele seturi de probe, dependența densității și a volumului molar de compoziție, exprimată prin parametrul R este cvasiliniară, coeficienții de corelare medie pătratică fiind cuprinși între 0.894 și 0.997. Scăderea cantității de nisip duce la o scădere a cantității de SiO<sub>2</sub> în aceste sticle, ceea ce se reflectă printr-o scădere a coeziunii matricii vitroase și deci a densității sticlelor. În mod similar se explică și scăderea densității probelor P22 față de P30 și respectiv P23 în comparație cu P31.

### 3.4.4. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor P18-P31, determinată conform standardului ISO 719-1985, este prezentată în tabelul 3.55 alături de factorul de stabilitate hidrolitică:

$$f_{H_2O} = \frac{\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%MnO}{\%Na_2O + \%K_2O + \%MgO + \%CaO + \%SrO + \%Fe_2O_3 + \%B_2O_3} \quad (3.9)$$

Tabelul 3.55. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase, factorul de stabilitate și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele obținute

Proba	f <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Pierdere de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticla) [μg/g]	Clasa de stabilitate
P18	0.642	42.465	HGB2
P19	0.624	45.235	HGB2
P20	0.606	59.119	HGB2
P21	0.590	63.992	HGB2
P22	0.580	67.442	HGB3
P23	0.566	75.451	HGB3
P28	0.583	66.955	HGB2
P29	0.568	79.815	HGB3
P30	0.558	81.055	HGB3
P31	0.545	93.175	HGB3

Sensibilitatea probelor sintetizate față de acțiunea agresivă a apei se explică prin cantitatea ridicată de oxizi alcalini și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din compoziție, sticlele aparținând claselor de stabilitate hidrolitică HGB2, (probele P18 – P21 și P28) și HGB3 în cazul restului probelor.

Ilustrarea grafică a corelației stabilitate hidrolitică - compoziție, exprimată prin pierdere de alcalii echivalentă și respectiv factorul de stabilitate, pentru sticlele P18, P20 și P28, respectiv P19, P21 și P29 este prezentată în figura 3.56.

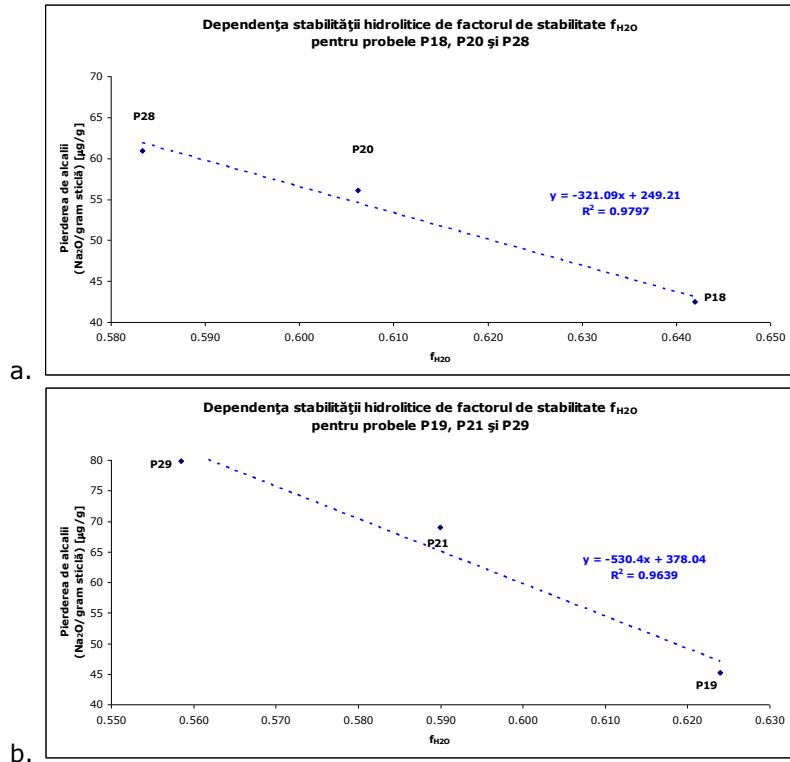


Fig. 3.56. Dependența stabilității hidrolitice de compoziție pentru sticlele obținute din:  
 a. conținând 10% grav.  $Fe_2O_3$ ;  
 b. conținând 13% grav.  $Fe_2O_3$ .

Ambele grupuri de sticle prezintă o dependență cvasiliniară stabilitate hidrolitică-compoziție ( $R^2$  fiind cuprins între 0.894-0.997). Creșterea adaosului de deșeu CRT și scăderea corespunzătoare a aportului de nisip duce la micșorarea cantității de  $SiO_2$  și, ca urmare la o scădere a continuității rețelei vitroase și deci a stabilității hidrolitice a acestora.

### 3.4.5. Rata de solubilizare a sticlelor

Stabilitatea chimică a sticlelor obținute a fost exprimată folosind rata de solubilizare a acestora, calculată cu relația 3.4 față de trei medii agresive chimic (pH 5.5, 7.0 și respectiv 8.5), termenele de efectuare a determinărilor fiind de 1 zi, 14 și respectiv 28 zile.

Valorile ratei de solubilizare pentru sticlele realizate sunt prezentate în tabelul 3.56.

Tabelul 3.56. Rata de solubilizare D<sub>r</sub> pentru sticlele obținute

Proba	Rata de solubilizare [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ ]								
	pH = 5.5			pH = 7.0			pH = 8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
P18	0.0101	0.0102	0.0102	0.0100	0.0101	0.0103	0.0445	0.0462	0.0473
P19	0.0110	0.0116	0.0117	0.0100	0.0104	0.0113	0.0450	0.0466	0.0479
P20	0.0110	0.0115	0.0117	0.0106	0.0111	0.0112	0.0451	0.0468	0.0481
P21	0.0112	0.0117	0.0118	0.0108	0.0113	0.0114	0.0455	0.0470	0.0485
P22	0.0117	0.0121	0.0123	0.0118	0.0120	0.0121	0.0483	0.0492	0.0511
P23	0.0120	0.0122	0.0125	0.0120	0.0123	0.0125	0.0495	0.0516	0.0523
P28	0.0110	0.0116	0.0118	0.0110	0.0112	0.0114	0.0457	0.0472	0.0488
P29	0.0114	0.0119	0.0121	0.0112	0.0116	0.0119	0.0461	0.0479	0.0491
P30	0.0118	0.0122	0.0123	0.0118	0.0119	0.0121	0.0488	0.0495	0.0513
P31	0.0140	0.0148	0.0152	0.0120	0.0126	0.0129	0.0511	0.0519	0.0530

Comportarea acestor sticle la agresiune chimică este în strânsă dependență de compoziția acestora. Cantitatea ridicată de Na<sub>2</sub>O (16.93-18.42% molare) sensibilizează aceste sticle la atacul mediilor acid și neutru, rata de solubilizare la termenul de 28 de zile fiind cuprinsă între 0.01-0.015  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ , valori comparabile însă cu cele obținute în cazul sticlelor folosite la imobilizarea plumbului (capitolul 3.3.5). Se observă un efect de pasivizare a sticlelor în timp, diferențele între ratele de solubilizare la 14 și respectiv 28 de zile fiind reduse, fenomenul fiind pus pe seama dezalcalinizării suprafeței expuse agresiunii chimice. Aceasta duce la o creștere locală a concentrației în oxizi puțin solubili, împiedicând astfel difuzia ionilor mai puțin solubili aflați în interiorul matricii vitroase. Stabilitatea sticlelor este mai redusă în mediu bazic, valorile ratei de solubilizare la termenul de 28 de zile fiind cuprinsă între 0.047-0.053  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ . Atacul alcalin se exercită direct asupra componentelor ce alcătuiesc rețeaua vitroasă (SiO<sub>2</sub> și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), provocând fragmentarea acesteia și făcând imposibilă pasivizarea suprafeței expuse atacului. Ca urmare agresiunea chimică este continuă în timp, așa cum se observă din valorile din tabelul 3.56.

### 3.4.6. Imobilizarea manganului și fierului în matricea vitroasă

Capacitatea de imobilizare a celor doi ioni aduși cu nămolul de la faza de deferizare, în matricea vitroasă a fost determinată conform American Extraction Procedure Toxicity Test [222]. Concentrația Mn<sup>2+</sup> în extract a fost determinată folosind un spectrofotometru atomic tip Varian SpectrAA 110.

Cantitățile de mangan extrase de cele trei medii agresive chimic, exprimate în procente de Mn<sup>2+</sup> extras din totalul existent în compoziția sticlei sunt prezentate în tabelul 3.57.

Tabelul 3.57. Solubilizarea  $Mn^{2+}$  din sticlele obținute

Proba	pH =5.5			pH =7.0			pH =8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
P18	SLD	0.0225	0.0227	SLD	0.0229	0.0233	0.0324	0.0346	0.0350
P19	SLD	0.0263	0.0269	SLD	0.0250	0.0256	0.0389	0.0395	0.0425
P20	SLD	0.0256	0.0268	SLD	0.0254	0.0266	0.0357	0.0379	0.0387
P21	SLD	0.0265	0.0269	SLD	0.0264	0.0268	0.0391	0.0397	0.0431
P22	SLD	0.0372	0.0381	SLD	0.0317	0.0443	0.0544	0.0569	0.0573
P23	SLD	0.0439	0.0446	SLD	0.0440	0.0462	0.0794	0.0827	0.0896
P28	SLD	0.0274	0.0279	SLD	0.0276	0.0281	0.0382	0.0399	0.0403
P29	SLD	0.0271	0.0279	SLD	0.0278	0.0279	0.0402	0.0412	0.0459
P30	SLD	0.0380	0.0387	SLD	0.0388	0.0390	0.0598	0.0634	0.0662
P31	SLD	0.0473	0.0496	SLD	0.0447	0.0452	0.0842	0.1137	0.1169

Pierderile de mangan în urma atacului chimic al celor trei medii agresive sunt cuprinse între 0.023 și 0.117 % din totalul existent în compoziția acestora, după 28 de zile. Toate sticlele prezintă o capacitate de fixare a  $Mn^{2+}$  superioară în cazul atacului chimic al mediilor neutru și acid comparativ cu mediul bazic.

Capacitatea de imobilizare a fierului în matricea vitroasă exprimată prin rata de solubilizare a acestuia în cele trei medii agresive chimic utilizate este prezentată în tabelul 3.58.

Tabelul 3.58. Solubilizarea  $Fe^{3+}$  din sticlele obținute

Proba	pH =5.5			pH =7			pH =8.5		
	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile	1 zi	14 zile	28 zile
P18	0.0201	0.0210	0.0212	0.0200	0.0201	0.0203	0.0535	0.0562	0.0587
P19	0.0332	0.0338	0.0339	0.0322	0.0326	0.0335	0.0672	0.0688	0.0701
P20	0.0209	0.0215	0.0217	0.0206	0.0211	0.0212	0.0551	0.0587	0.0602
P21	0.0334	0.0339	0.0340	0.0330	0.0335	0.0336	0.0677	0.0692	0.0707
P22	0.0428	0.0432	0.0434	0.0429	0.0431	0.0432	0.0794	0.0803	0.0822
P23	0.0605	0.0607	0.0610	0.0605	0.0608	0.0610	0.0979	0.1001	0.1008
P28	0.0211	0.0217	0.0221	0.0211	0.0216	0.0219	0.0563	0.0605	0.0613
P29	0.0336	0.0341	0.0343	0.0334	0.0338	0.0341	0.0683	0.0701	0.0713
P30	0.0429	0.0433	0.0434	0.0429	0.0430	0.0432	0.0799	0.0806	0.0824
P31	0.0625	0.0633	0.0637	0.0605	0.0611	0.0614	0.1241	0.1305	0.1381

Spre deosebire de mangan, pierderile de fier în urma atacului chimic al celor trei medii agresive apar încă de la termenul de o zi, fiind cuprinse între 0.020-0.064%  $Fe^{3+}$  solubilizat în mediu acid și neutru și respectiv între 0,059-0,138% în mediu bazic. Indiferent de mediul chimic utilizat, diferențele între valorile extracțiilor ionice la cele trei termene considerate sunt reduse.

Cantitatea de  $Mn^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  solubilizată prezintă o dependență similară de compoziție, scăderea cantității de  $SiO_2$  în sticlele P20-P23 și respectiv P28-P31 ducând la creșterea extracției, indiferent de tipul mediului agresiv.

Fierul, deși prezent în cantitate mai mare în compoziția sticlei (7.08-11.89 % molare) decât manganul (1.57-2.64 % molare), prezintă un grad de imobilizare

comparabil cu acesta. Această comportare are la bază modul diferit în care cei doi ioni sunt reținuți,  $Mn^{2+}$  fiind fixat în golurile rețelei vitroase, similar oricărui ion cu efect modificator în timp  $Fe^{3+}$  este prezent atât sub formă de modificator inclus în structura rețelei vitroase cât și sub formă cristalizată ca hematit. Acesta este mult mai puțin susceptibil de a pierde prin solubilizare ioni de  $Fe^{3+}$  comparativ cu sticla.

### 3.4.7. Glazuri cristalizate cu $Fe_2O_3$

#### 3.4.7.1 Obținere și caracterizare

$Fe_2O_3$  este oxidul cel mai cunoscut pentru efectul specific de aventurin [248, 250, 251]. Pentru obținerea glazurilor cristalizate cu  $Fe_2O_3$ , compozițiile corespunzătoare probelor P18-P35 au fost folosite pentru obținerea fritelor folosite pentru elaborarea glazurilor cu umiditatea de 33%, folosind ca agent de menținere în suspensie caolinul (adaos de 4%). După aplicare prin imersie pe un suport ceramic de faianță, probele au fost arse la 2 temperaturi diferite într-un cuptor electric tip Nabertherm.

Aspectul mat și lipsa unei suprafețe netede în cazul glazurilor P18 și P19 (figura 3.57) se datorează incompletei dizolvării a granulelor de cuarț în topitură, aceste probe conținând cea mai mare cantitate de nisip dintre compozițiile elaborate (tabelul 3.52).

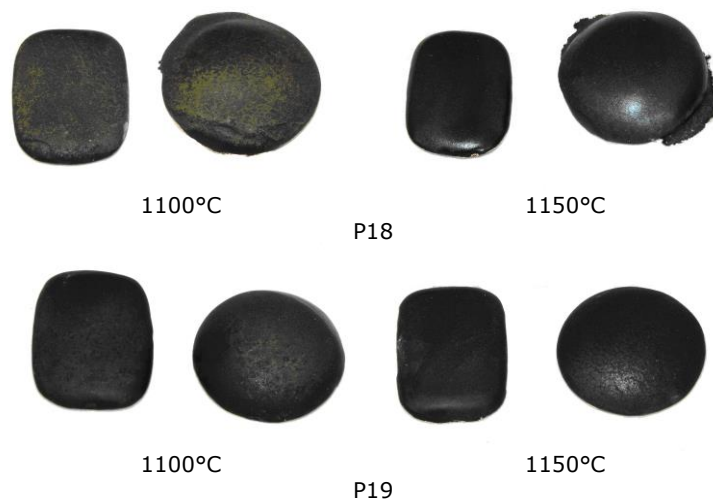


Fig. 3.57. Glazurile P18 și P19, arse timp de 30 minute la temperatura de 1100°C respectiv 1150°C.

Scăderea cantității de nisip în probele următoare duce la obținerea unei glazuri lucioase și netede. În probele P20-P23, creșterea adaosului de nămol și implicit a cantității de  $Fe_2O_3$  duce la obținerea unor glazuri cristalizate abia pentru o concentrație a acestuia de 11.78 % molare (24.10% gravimetrice), corespunzătoare probei P23 (figura 3.58).



Fig. 3.58. Glazura P23 arsă timp de 30 minute la temperatura de 1100°C respectiv 1150°C.

Introducerea agenților de nucleație LiF și respectiv  $\text{CaF}_2$  are un efect favorabil asupra cristalizării hematitului, probele conținând LiF având un grad de cristalizare mai pronunțat comparativ cu cele cu  $\text{CaF}_2$  pentru probele P24 și P25, conținând 7,07 % molare (15,34 % gravimetrice)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (figura 3.59) și respectiv P26 și P27, conținând 8,92 % molare (18,91 % gravimetrice)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (figura 3.60).



Fig. 3.59. Glazurile P24 (a.) și P25 (b.) arse timp de 30 minute la temperatura de 1100°C.



Fig. 3.60. Glazurile P26 (a.) și P27 (b.) arse timp de 30 minute la temperatura de 1100°C.

Probele P28 și P29 nu prezintă cristale vizibile de hematit, acesta apărând abia la cantități mai ridicate de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  introdus cu nămolul, respectiv 10,19 % molare (21,19 % gravimetrice) și 11,89 % molare (24,21 % gravimetrice), corespunzător probelor P30 și P31 (figura 3.61).



Fig. 3.61. Glazurile P28(a.), P29 (b.), 30 (c.) și P31 (d.), arse timp de 30 minute la temperatura de 1100°C.

Utilizarea agenților de nucleație are efecte vizibile doar pentru probele având în compoziție 9.01 % molare (19 % gravimetrice)  $Fe_2O_3$  (probele P34 și P35), efectul mai favorabil al LiF manifestându-se printr-un grad de cristalizare superior în proba P34 comparativ cu P35 (figura 3.62). Probele P32 și P33, corespunzătoare unui adaos de 7.14 % molare (15.42 % gravimetrice)  $Fe_2O_3$  nu prezintă cristale vizibile de hematit.



Fig. 3.62. Glazurile P34 (a.) și P35 (b.) arse timp de 30 minute la temperatura de 1100°C.

În toate cazurile, arderea glazurilor a fost optimă la 1100°C timp de 30 minute. În condițiile arderii la 1150°C cu același palier de 30 minute, glazurile prezintă scurgeri de pe suprafața ciobului ceramic.

Confirmarea prezenței  $\alpha-Fe_2O_3$  ca fază cristalină unică a fost furnizată de spectrul de difracție RX obținut cu un difractometru tip Rigaku Ultima IV pentru proba de sticlă P26, prezentat în figura 3.63.

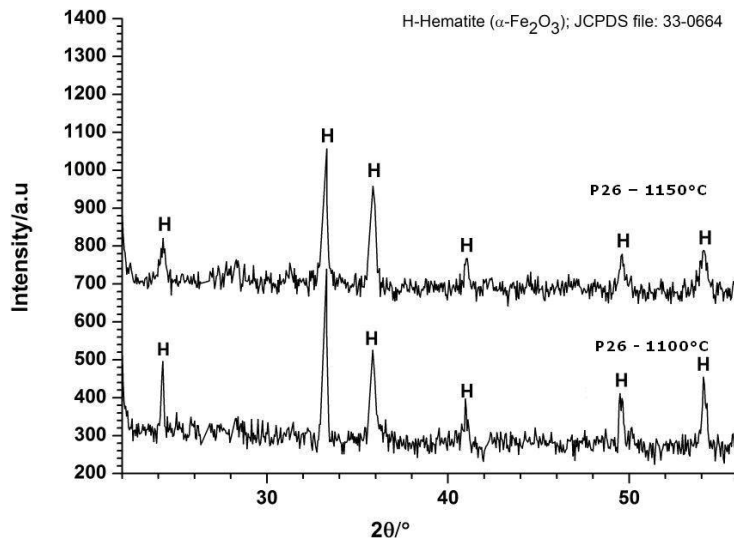


Fig. 3.63. Spectrul de difracție RX pentru proba P26.

Forma, dimensiunile și modul de distribuție a cristalelor de hematit în matricea vitroasă a fost analizată prin microscopie optică în lumină reflectată, rezultatele obținute fiind ilustrate în figura 3.64

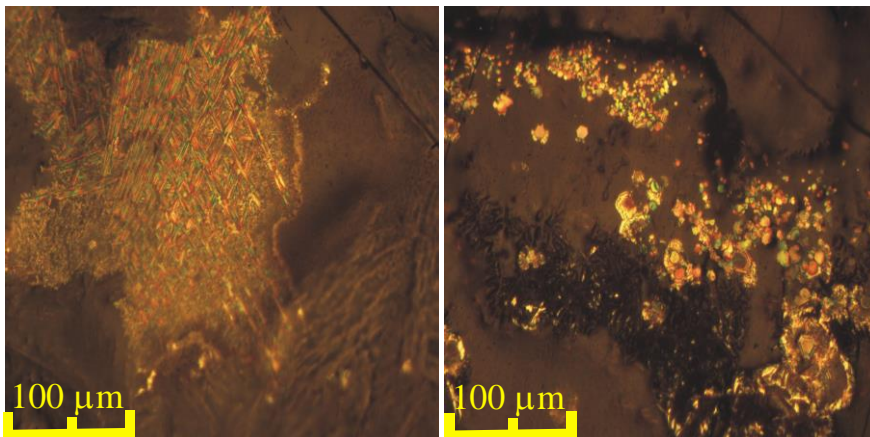


Fig. 3.64. Imagini microscopice (mărire 50x) ale glazurii P26 arse la temperatura de 1100°C respectiv 1150°C.

Arderea glazurii la la temperatura de 1100°C duce la obținerea unor aglomerări de cristale împâslite, cu dimensiuni peste 150  $\mu\text{m}$ , fără a se putea distinge forma hexagonală specifică cistalelor de hematit. Creșterea temperaturii de ardere la 1150°C duce la obținerea unor aglomerări cu dimensiuni sub 100  $\mu\text{m}$  precum și cristale individuale hexagonale de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Studiul cinetic al procesului de cristalizare al hematitului a fost realizat folosind ca deșeu de sticlă partea conică a tubului cinescop [250]. Compoziția oxidică a acestuia, determinată prin fluorescență RX, este: 58.00 %  $\text{SiO}_2$ , 7.03%



$Na_2O$ , 8.57%  $K_2O$ , 3.64%  $CaO$ , 2.18%  $MgO$ , 3.47%  $BaO$ , 12.99%  $PbO$  și 4.12%  $Al_2O_3$  (% gravimetrice).

Alături de acest deșeu a fost folosit nămolul provenit de o stație municipală de tratare și potabilizare a apelor subterane și nisip (ca sursă de  $SiO_2$ ), borax (ca fondant) și  $LiF$  și  $CaF_2$  (ca agenți de nucleație). Compoziția oxidică a fritei folosite este: 47.77%  $SiO_2$ , 5.81%  $Na_2O$ , 1.33%  $K_2O$ , 0.56%  $CaO$ , 0.34%  $MgO$ , 0.54%  $BaO$ , 2.01%  $PbO$ , 0.64%  $Al_2O_3$ , 21.60%  $B_2O_3$ , 19.39%  $Fe_2O_3$  [250]. Cei doi agenți de nucleație folosiți au fost adăugați în proporție de 3.82% (peste 100%) fritele corespunzătoare fiind F1 și respectiv F2.

Topirea s-a realizat la o temperatură de  $1280^\circ C$  timp de 30 minute. Fritele obținute prin răcirea bruscă a topiturilor în apă au fost folosite pentru a obține barbotine conținând 95% frită și 5% caolin cu rol de gent de menținere în suspensie. Plăcile de teracotă au fost glazurate prin imersie, uscate și apoi arse într-un cuptor electric tip Nabertherm la  $980^\circ C$  timp de 30 minute, rezultatele obținute fiind prezentate în figura 3.65.

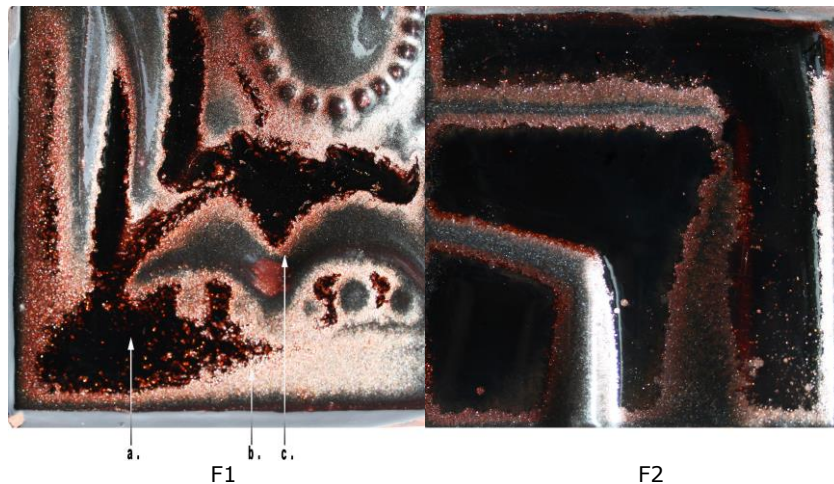


Fig. 3.65 Aspectul vizual al glazurilor realizate cu fritele F1 și F2 [250].

Aspectul decorativ al acestor glazuri, generat de reflexia luminii pe cristalele de hematit, depinde de dimensiunea și distribuția acestora dar și de grosimea glazurii și de textura suportului ceramic.

Figura 3.66 prezintă imaginile microscopice ale diferitelor zone (a, b și c) de pe suprafața produsului glazurat folosind frită F1.

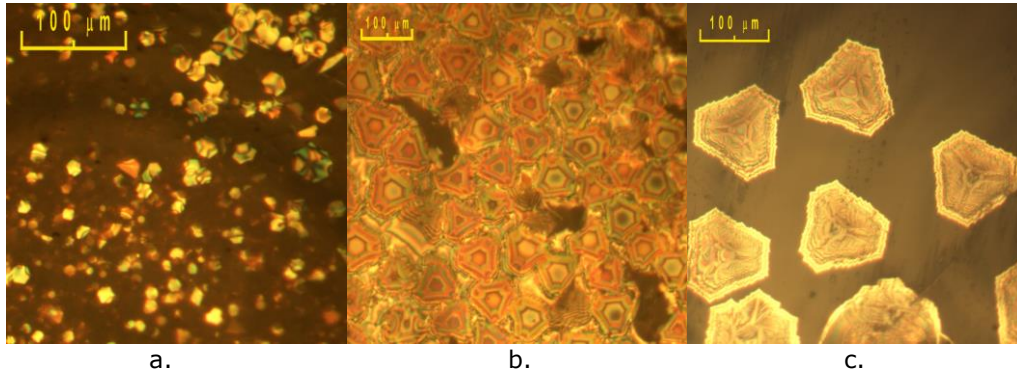


Fig. 3.66 Imaginile de microscopie optică prin reflexie (mărire 50x)) pentru diferite zone ale glazurii realizate pe baza fritei F1

Se observă prezența cristalelor de hematit având simetrie romboedrică, cu dimensiuni cuprinse între 10-120  $\mu\text{m}$ .

### 3.4.7.2 Aspecte teoretice ale procesului de cristalizare

În condiții neizoterme, considerând o dependență de tip Arhenius a constantei de viteză cu temperatura și o variație liniară a temperaturii în timp, viteza unei reacții în stare solidă este descrisă de ecuația [256-266]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (3.10)$$

unde:  $\alpha$  - gradul de conversie,  $T$  - temperatura,  $A$  - factorul pre-exponențial,  $\beta$  - viteza de încălzire,  $E$  - energia de activare,  $R$  - constanta universală a gazelor și  $f(\alpha)$  - modelul de reacție.

Integrarea ecuației (3.10) conduce la expresia:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (3.11)$$

Integrala din relația 3.11 nu are soluții analitice și de aceea au fost propuse mai multe aproximări rezultând astfel metode de calcul diferite pentru energia de activare.

Folosind metode izoconversionale avansate, energia de activare poate fi calculată pentru orice valoare particulară a lui  $\alpha$ , ceea ce permite desprinderea unor concluzii asupra mecanismului care guvernează transformarea [234, 253, 254].

Metodele izoconversionale integrale având la bază integrarea ecuației 3.11 pot fi clasificate în metode integrale lineare și respectiv nelineare [253, 255].

*Metodele integrale lineare* presupun trasarea unei funcții logaritmice (care depinde de aproximarea folosită pentru integrala de temperatură) în raport cu  $1/T_{\alpha}$ .

Forma generală a acestor ecuații lineare este [256]:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^{\kappa}} = -A \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} + C \quad (3.12)$$

unde:  $\kappa$  și  $A$  sunt parametrii care depind de aproximarea integralei de temperatură folosită,  $C$  este o constantă iar indicele  $\alpha$  desemnează valorile corespunzătoare unui anumit grad de transformare.

Analiza datelor cinetice pentru cele două glazuri studiate a utilizat două dintre metodele izoconversionale integrale, considerate ca fiind cele mai precise conform datelor din literatură. Folosind aproximarea propusă de către Murray și White [257], cei doi parametri  $\kappa$  și  $A$  au valorile  $\kappa=2$  and  $A=1$  iar ecuația generală (3) conduce la ecuația Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 3.13 [258, 259]:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = -\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} + C \quad (3.13)$$

Una dintre cele mai precise ecuații a fost cea propusă de Starink [254, 256]. În acest caz parametrii  $\kappa$  și  $A$  au valorile  $\kappa=1.92$  și  $A=1.0008$ , forma generală a ecuației 3.12 devenind:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} + C \quad (3.14)$$

Pentru a îmbunătăți gradul de precizie în evaluarea energiei de activare, Vyazovkin [260, 261, 262] a dezvoltat o metodă izoconversională neliniară. Pentru un set de  $n$  determinări realizate la viteze de încălzire diferite, energia de activare poate fi calculată pentru orice valoare a lui  $\alpha$  prin determinarea valorii  $E_{\alpha}$ , care minimizează funcția:

$$\Omega = \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{I(E_{\alpha}, T_{ai}) \beta_j}{I(E_{\alpha}, T_{aj}) \beta_i} \quad (3.15)$$

unde:

$$I(E_{\alpha}, T_{ai}) = \int_0^{T_{ai}} \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) dT \quad (3.16)$$

Pentru determinarea dependenței energiei de activare de gradul de conversie, algoritmul de minimizare este repetat pentru fiecare valoare a lui  $\alpha$ . Integrala din ecuația 3.15 a fost evaluată folosind trei aproximări diferite:

- Gorbachev [263]:

$$I(E_{\alpha}, T_{ai}) = \int_0^{T_{ai}} \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) dT = \frac{RT_{ai}^2}{E_{\alpha} + 2RT_{ai}} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT_{ai}}\right) \quad (3.17)$$

- Agrawal și Sivasubramanian (AS) [264, 265]:

$$I(E_{\alpha}, T_{ai}) = \int_0^{T_{ai}} \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) dT = \frac{RT_{ai}^2}{E_{\alpha}} \left[ \frac{1 - \frac{2RT_{ai}}{E_{\alpha}}}{1 - 5\left(\frac{RT_{ai}}{E_{\alpha}}\right)^2} \right] \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT_{ai}}\right) \quad (3.18)$$

- Cai [266]:

$$I(E_{\alpha}, T_{ci}) = \int_0^{T_{ci}} \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) dT = \frac{RT_{ci}^2}{E_{\alpha}} \left[ \frac{E_{\alpha}/RT_{ci} + 0.66691}{E_{\alpha}/RT_{ci} + 2.64943} \right] \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT_{ci}}\right) \quad (3.19)$$

Gradul de cristalizare  $\alpha(T)$  a fost calculat plecând de la curbele ATD folosind relația:

$$\alpha(T) = \frac{A(T)}{A_{(Total)}} \quad (3.20)$$

unde:  $\alpha(T)$  reprezintă fracțiunea cristalizată la temperatura  $T$ ,  $A(T)$  suprafața corespunzătoare intervalului  $\Delta T$  și  $A_{(Total)}$  suprafața totală a maximumului de cristalizare.

### 3.4.7.3 Studii cinetice asupra procesului de cristalizare a hematitului

Studiile cinetice asupra procesului de cristalizare a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  au fost realizate folosind un analizor Netzsch-STA 449C TG/DTA în flux de azot cu debitul  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pentru vitezele de încălzire de 6, 8, 10, 12 și  $14 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , folosind creuzete de platină [250].

Figura 3.67 prezintă curbele ATD de cristalizare pentru frita F1 înregistrate la cinci viteze de încălzire diferite.

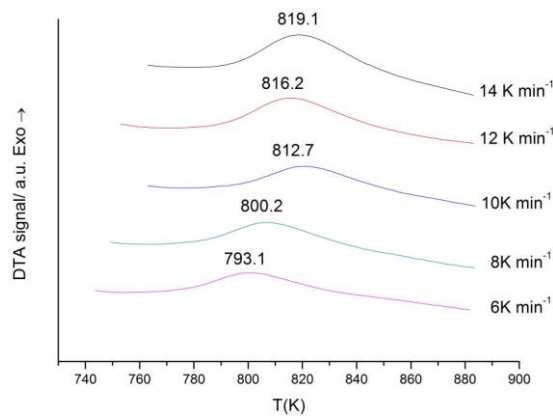


Fig. 3.67 Curbele de cristalizare ATD pentru frita F1 la diferite viteze de încălzire.

Dependența de temperatură a gradului de cristalizare  $\alpha$ , evaluat din curbele ATD pe baza ecuației 3.20 este prezentată în figura 3.68 pentru toate vitezele de încălzire folosite.

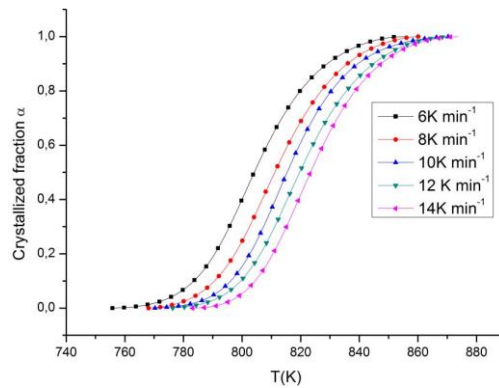


Fig. 3.68 Variația gradului de cristalizare  $\alpha$  cu temperatura pentru frită F1 la diferite viteze de încălzire.

#### Metoda Kissinger-Akahira-Sunose

Energiile de activare ale procesului de cristalizare a hematitului  $E_\alpha$  au fost calculate din panta dreptelor rezultate prin reprezentarea grafică a dependențelor  $\ln(\beta/T_\alpha^2)$  versus  $T_\alpha^{-1}$  folosind ecuația (3.13). Graficele KAS sunt prezentate în figurile 3.69 și 3.70 pentru diferite grade de cristalizare pentru fritele F1 și F2.

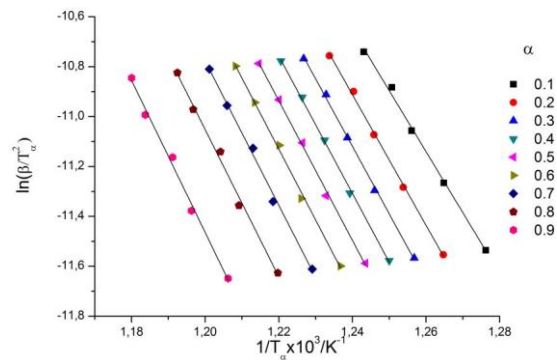


Fig. 3.69 Dependența  $\ln(\beta/T_\alpha^2)$  vs.  $T_\alpha^{-1}$  pentru diferite grade de cristalizare în cazul fritei F1

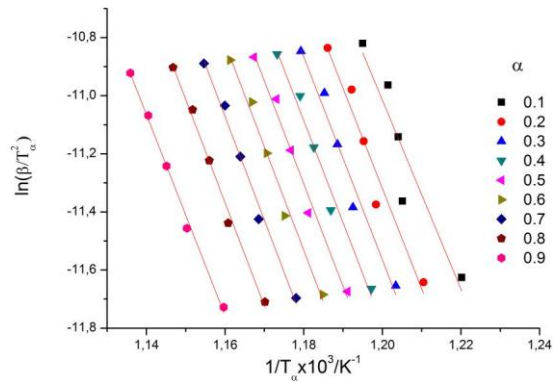


Fig. 3.70 Dependența  $\ln(\beta/T_\alpha^2)$  vs.  $T_\alpha^{-1}$  pentru diferite grade de cristalizare în cazul fritei F2

*Metoda Starink*

În cazul metodei Starink, energiile de activare  $E_\alpha$  s-au calculat din panta dreptelor obținute prin reprezentarea grafică a dependențelor  $\ln(\beta/T_\alpha^{1.92})$  versus  $T_\alpha^{-1}$  (ecuația 3.14) pentru un grad de cristalizare constant. Graficele Starink pentru diferite grade de cristalizare sunt prezentate în figurile 3.71 și 3.72 pentru cele două frite F1 și respectiv F2.

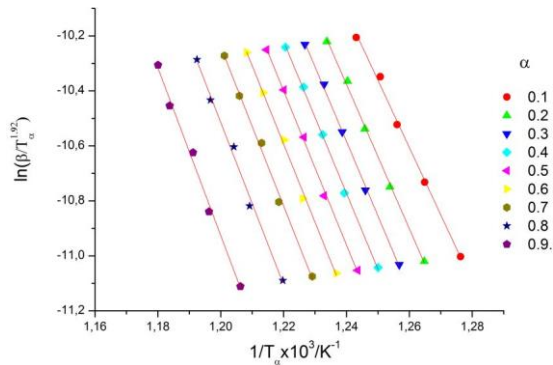


Fig. 3.71 Dependența  $\ln(\beta/T_\alpha^{1.92})$  vs.  $T_\alpha^{-1}$  pentru diferite grade de cristalizare în cazul fritei F1.

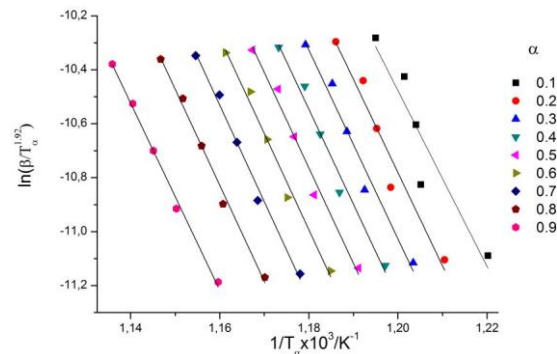


Fig. 3.72 Dependenta  $\ln(\beta/T_\alpha^{1.92})$  vs.  $T_\alpha^{-1}$  pentru diferite grade de cristalizare în cazul fritei F2.

Figura 3.73 prezintă dependența energiei de activare de gradul de cristalizare, evaluată folosind metodele KAS, Starink și Vyazovkin (aproximațiile Gorbachev (ecuația 3.17), Agrawal și Sivasubramanian (AS) (ecuația 3.18), respectiv Cai (ecuația 3.19)) pentru fritele F1 și F2.

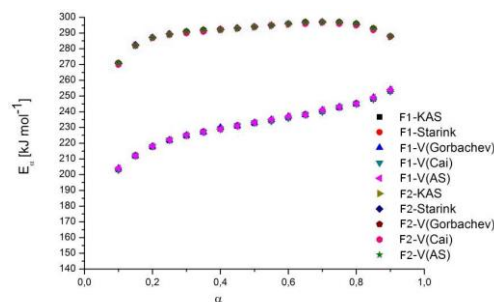


Fig. 3.73 Variația  $E_\alpha$  ca funcție de  $\alpha$  evaluată folosind metodele KAS, Starink și Vyazovkin pentru fritele F1 și F2.

Energiile de activare calculate folosind metodele KAS, Starink și Vyazovkin au valori foarte apropiate pe întreg domeniul de variație al gradului de cristalizare pentru ambele frite investigate (F1 și F2). Aceste rezultate sunt în acord cu datele din literatură [260, 261] și recomandă metodele folosite în această lucrare ca fiind cele mai precise pentru calculul energiilor de activare. Energia de activare variază cu gradul de cristalizare indiferent de metoda abordată, fapt ce confirmă complexitatea mecanismului de cristalizare.

Valorile energiei aparente de activare pentru cristalizarea hematitului în cele două glazuri aventurin studiate se situează în domeniul cuprins între 190 - 262  $\text{kJ mol}^{-1}$  în cazul fritei F1 și respectiv 256 - 281  $\text{kJ mol}^{-1}$  pentru frita F2. Valorile ușor mai mici ale energiilor de activare în cazul fritei F1 comparativ cu cele pentru frita F2 se datorează comportării diferite a celor doi agenți de nucleație folosiți:  $\text{LiF}$  și respectiv  $\text{CaF}_2$ . Ionul de  $\text{Li}^+$  prezent în frita F1 are o rază ionică mai mică și implicit o mobilitate superioară ionului de  $\text{Ca}^{2+}$  din frita F2. Rezultatele obținute din investigațiile cinetice pentru cristalizarea hematitului confirmă utilitatea folosirii

agenților de nucleație, al căror efect este scăderea energiei de activare a procesului de cristalizare, pentru a îmbunătăți efectul decorativ al glazurilor aventurin.

### 3.4.8. Discuții

A fost studiată posibilitatea valorificării a două deșeuri: nămolul provenit de la stația municipală de tratare și potabilizare a apelor subterane, din spălarea filtrelor de deferizare și deșeurile de tub cinescop, provenite din deșeurile municipale, sub formă de sticlă și glazuri ceramice cristalizate decorative.

În compoziția acestora s-au folosit cele două deșeuri alături de nisip, introdus cu scopul îmbunătățirii proprietăților sticlelor prin aportul de  $\text{SiO}_2$ , fondanți (borax și acid boric) și respectiv agenți de nucleație ( $\text{LiF}$  și  $\text{CaF}_2$ ), introduși pentru a favoriza cristalizarea hematitului.

Datorită efectului fondant mai puternic la temperatura de topire de  $1250^\circ\text{C}$  datorat introducerii simultane în compoziția sticlelor a  $\text{Na}_2\text{O}$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$ , boraxul a fost preferat ca fondant acidului boric, probele obținute având aceeași compoziție fiind mai bine elaborate. A fost urmărit efectul raportului deșeu CRT:nisip asupra gradului de elaborare a sticlelor, acesta crescând în urma micșorării adaosului de nisip, greu asimilabil în topitură la temperatura de  $1250^\circ\text{C}$ . Probele pentru care acest raport a fost de 24:4, 26:2 și respectiv substituirea completă a nisipului cu deșeu CRT au dus la obținerea unor sticle bine afinate și omogene, fără incluziuni granulare de  $\text{SiO}_2$ .

S-a urmărit efectul cantității de nămol asupra gradului de cristalizare al sticlelor obținute, luând în considerare că, pentru obținerea unor sticle cristalizate tip aventurin cantitatea de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  trebuie să fie cuprinsă între 15-25%. Depășirea raportului gravimetric deșeu CRT:nămol de 22:18, corespunzător unei cantități de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 25,35%, duce la obținerea unor sticle cristalizate în masă în creuzete, cu vâscozitate mare și omogenitate redusă.

Densitatea sticlelor sintetizate, măsurată picnometric, este cuprinsă între  $2.56\text{-}2.59\text{ g/cm}^3$ . A fost pusă în evidență o corelație cvasiliniară între densitatea și compoziția sticlelor, cuantificată prin parametrul compozițional R, care reflectă gradul de fragmentare al rețelei vitroase. Creșterea adaosului de  $\text{SiO}_2$  are un efect pozitiv asupra gradului de coeziune al matricii vitroase, reflectat prin scăderea volumului molar, și implicit determină creșterea densității sticlelor.

Stabilitatea hidrolitică a acestor sticle corespunde claselor de stabilitate HGB2-HGB3 (fig. 3.74), valorile cantităților de alcalii extrase, determinate conform standardului ISO 719-1985, fiind cuprinse între  $42.46\text{-}93.17\text{ }\mu\text{g Na}_2\text{O/g}$  sticlă.

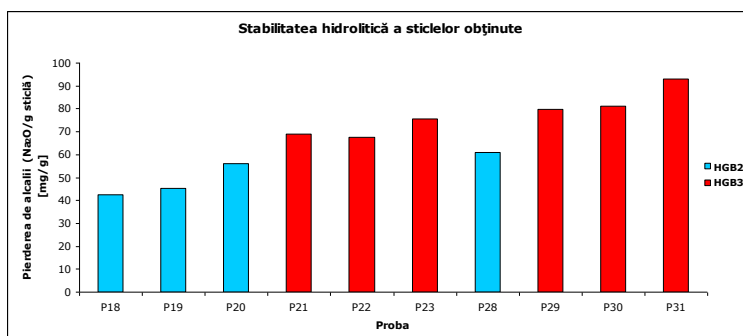


Fig. 3.74. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor obținute



Sensibilitatea probelor sintetizate față de acțiunea agresivă a apei se datorează cantității ridicate de oxizi alcalini (16.93-18.42 % molare) și  $B_2O_3$  (26.17-28.27 % molare) din compoziție, ambii susceptibili la atacul apei. Cantitatea mai ridicată de  $SiO_2$  din probele P18-P20 și respectiv P28 (34.21-36.66 % molare) are un efect pozitiv asupra stabilității hidrolitice, stabilizând rețeaua vitroasă.

Comportarea la agresiune chimică este în strânsă dependență de compoziție, prezența  $Na_2O$  sensibilizând aceste sticle la atacul mediilor acid și neutru. Rata de solubilizare la termenul de 28 de zile este cuprinsă între 0.010-0.015  $\mu g/cm^2h$  în mediul acid și respectiv 0.010-0.013  $\mu g/cm^2h$  în cel neutru. A fost pus în evidență un efect de pasivizare a sticlelor în timp, diferențele între ratele de solubilizare la 14 și respectiv 28 de zile fiind reduse, fenomenul fiind pus pe seama dezalcalinizării suprafeței expuse agresiunii chimice. Aceasta duce la o creștere locală a concentrației în oxizi puțin solubili (preponderent  $SiO_2$ ), împiedicând astfel solubilizarea ionilor aflați în interiorul matricii vitroase. Stabilitatea sticlelor este mai redusă în mediu bazic, valorile ratei de solubilizare la termenul de 28 de zile fiind cuprinsă între 0.047-0.053  $\mu g/cm^2h$ . Atacul alcalin se exercită direct asupra componentelor ce alcătuiesc rețeaua vitroasă ( $SiO_2$  și  $B_2O_3$ ), provocând fragmentarea acesteia și făcând imposibilă pasivizarea suprafeței expuse atacului. Se poate stabili o dependență directă între structura sticlelor, cuantificată de densitatea acestora și stabilitatea lor chimică, prezentată în figura 3.75 pentru seturile de probe P18, P20, P28 și respectiv P19, P21, P29 pentru care s-a urmărit influența raportului deșeu CRT:nisip asupra rezistenței la agresiune chimică.

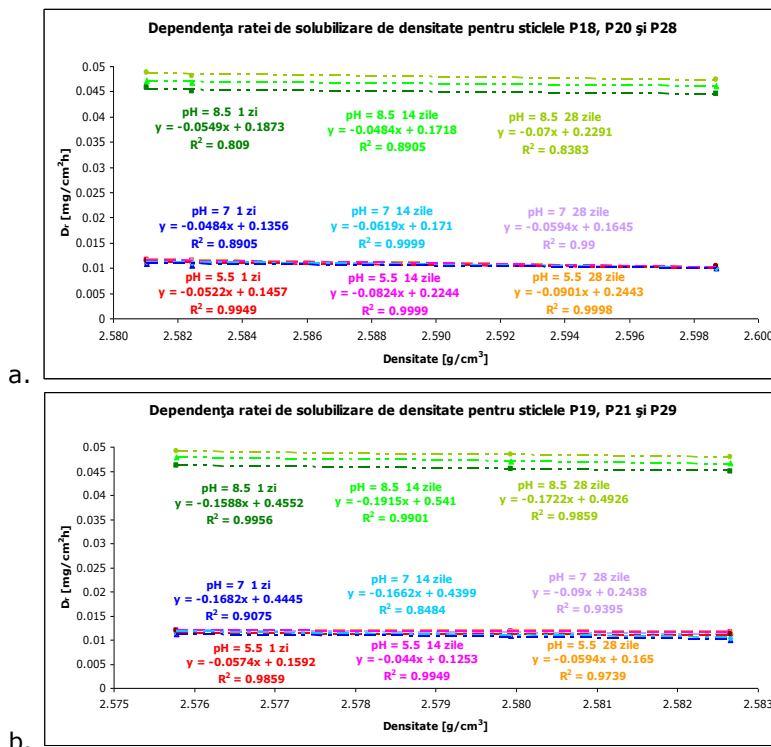


Fig. 3.75. Dependența ratei de solubilizare de densitatea sticlelor:

- P18, P20, P28;
- P19, P21, P29.

În ambele cazuri se observă o dependență cvasiliniară ( $R^2$  este cuprins între 0.81-0.99) între densitate și stabilitate chimică, exprimată prin rata de solubilizare  $D_r$ . Valoarea negativă a pantei dreptelor se datorează efectului de îmbunătățire a stabilității chimice cu creșterea densității sticlelor. Figura anterioară (3.75 a și b) pune în evidență comportarea comparabilă a sticlelor studiate față de mediile agresive acid și neutru și sensibilitatea mai ridicată față de mediul bazic. Pentru ambele seturi de probe, scăderea cantității de  $\text{SiO}_2$  datorată înlocuirii nisipului cu deșeu CRT duce la scăderea densității și implicit și a stabilității chimice a acestor sticle.

Capacitatea de imobilizare a ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$ , proveniți din nămolul de la faza de deferizare, în matricea vitroasă a fost determinată conform American Extraction Procedure Toxicity Test [222]. Pierderile de mangan în urma atacului chimic al celor trei medii agresive sunt cuprinse între 0.023 și 0.117 % din totalul existent în compoziția acestora, după 28 de zile în timp ce pierderile de fier variază între 0.0201-0.064%  $\text{Fe}^{3+}$  solubilizat în mediu acid și neutru și respectiv între 0.059-0.138% în mediu bazic.

Corelația între capacitatea de fixare a celor doi ioni și structura sticlelor, pentru seturile de probe P18, P20, P28 și respectiv P19, P21, P29, exprimată de densitatea acestora este prezentată în figurile 3.76 și 3.77.

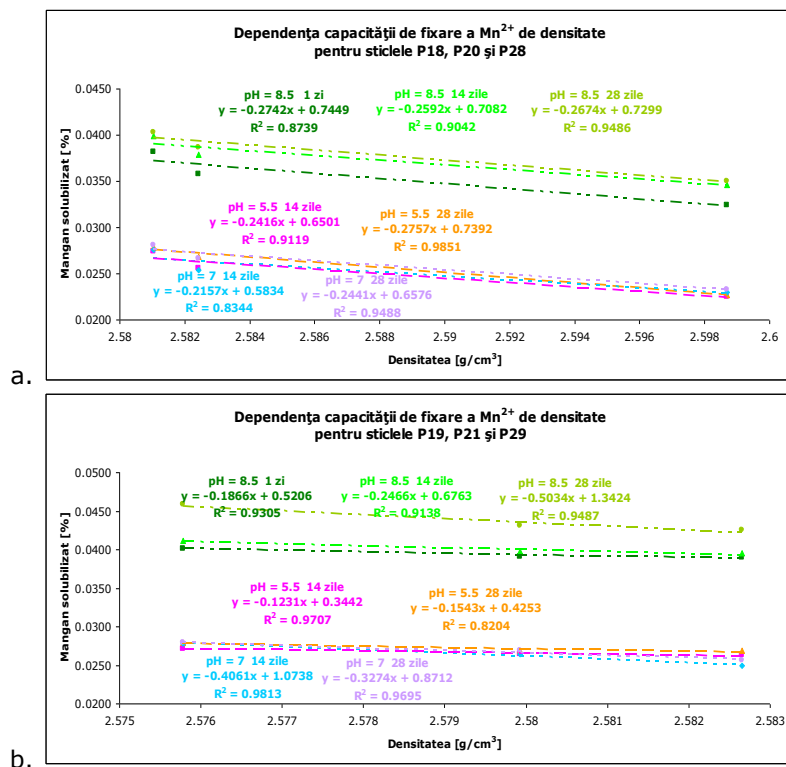
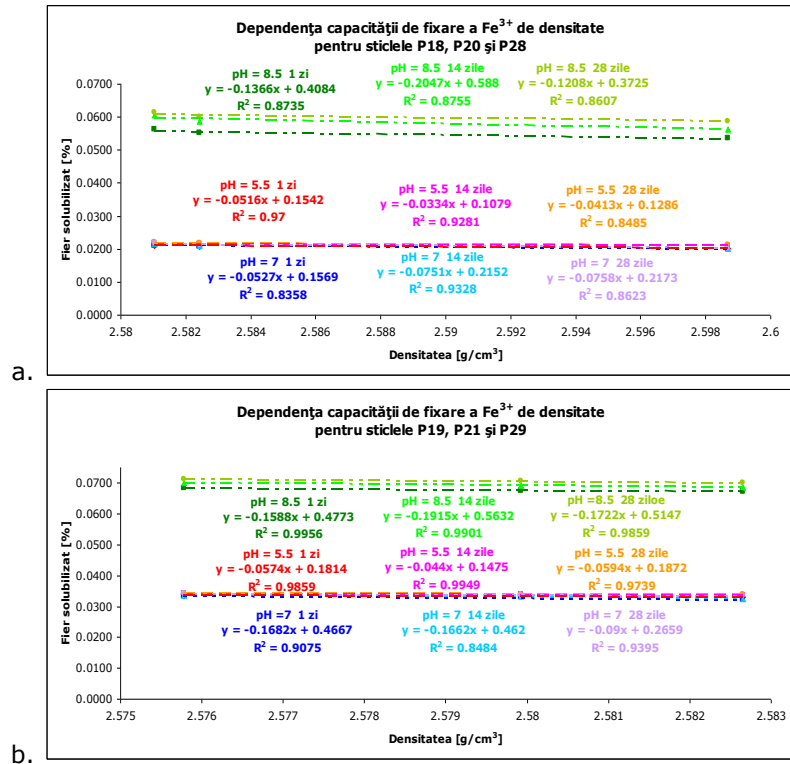


Fig. 3.76. Dependenta pierderilor de  $\text{Mn}^{2+}$  de densitatea sticlelor:

- a. P18, P20, P28;
- b. P19, P21, P29.

Fig. 3.77. Dependența pierderilor de  $Fe^{3+}$  de densitatea sticlelor:

- a. P18, P20, P28;  
b. P19, P21, P29.

Ambele seturi de probe prezintă o dependență cvasiliniară ( $R^2$  este cuprins între 0.82-0.99) între densitate și pierderile ionice, panta negativă a dreptelor de regresie se datorează efectului de îmbunătățire a imobilizării celor doi ioni odată cu creșterea densității sticlelor. Similar celor prezentate anterior, scăderea cantității de  $SiO_2$  din sticle are un efect defavorabil asupra retenției ionilor prin încapsularea mai puțin eficientă a acestora în matricea vitrosă.

Plecând de la compozițiile probelor P18-P35 au fost realizate frite destinate unor glazuri ceramice cristalizate. În cazul folosirii faianței ca material ceramic de suport, au fost stabilite condițiile optime de ardere pentru glazură: temperatura de  $1000^\circ C$  cu un palier de 30 minute.

Prezența unei cantități mai ridicate de nisip în probele P18 și P19 (raport gravimetric deșeu CRT:nisip de 24:4) duce la glazuri cu aspect mat și cu aspect rugos datorită granulelor de nisip rămase nedizolvate de către topitură, creșterea acestui raport având un efect favorabil asupra aspectului glazurilor. Cristalizarea hematitului are loc spontan doar de la un raport gravimetric deșeu CRT/  $Fe_2O_3$  26:15 respectiv 28:15 în seturile de probe P20-P23 și P28-P31. Introducerea agenților de nucleație LiF și  $CaF_2$  are un efect favorabil asupra cristalizării hematitului, probele conținând LiF având un grad de cristalizare mai pronunțat comparativ cu cele cu  $CaF_2$ , fapt confirmat de studiile cinetice.

Pentru a putea urmări cinetica procesului de cristalizare a fost realizat un set de frite destinate obținerii unor glazuri aventurin pentru teracotă. Studiile cinetice

asupra procesului de cristalizare a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  au fost realizate folosind pe baza curbelor ATD corespunzătoare unor viteze de încălzire de 4, 6, 8, 10, 12 and 14  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Energiile de activare ale procesului de cristalizare a hematitului  $E_{\alpha}$  au fost calculate folosind metodele Kissinger-Akahira-Sunose, Starink și Vyazovkin, valorile fiind foarte apropiate pe întreg domeniul de variație al gradului de cristalizare pentru ambele frite investigate. Valorile energiei aparente de activare pentru cristalizarea hematitului în cele două glazuri aventurin studiate se situează în domeniul de valori cuprins între 190 - 262  $\text{kJ mol}^{-1}$  în cazul fritei F1 (conținând ca agent de nucleație LiF) și respectiv 256 - 281  $\text{kJ mol}^{-1}$  pentru frita F2 (în care s-a utilizat  $\text{CaF}_2$  ca agent de nucleație). Valorile ușor mai mici ale energiilor de activare în cazul fritei F1 comparativ cu cele pentru frita F2 se datorează comportării diferite a celor doi agenți de nucleație folosiți: LiF și respectiv  $\text{CaF}_2$ . Ionul de  $\text{Li}^+$  prezent în frita F1 are o rază ionică mai mică și implicit o mobilitate superioară ionului de  $\text{Ca}^{2+}$  din frita F2, favorizând cristalizarea heterogenă a hematitului.

### **3.4.9. Concluzii**

Nămolul provenit din procesul de spălare a nisipului folosit la deferizare în etapa de filtrare de la o stație municipală de tratare și potabilizare a apelor subterane poate fi valorificat prin vitrificare alături de deșeurile provenite de la tuburile cinescop pentru obținerea de sticle și glazuri ceramice cristalizate cu efect decorativ, tip aventurin.

Nisipul introdus în rețetele folosite are un efect favorabil asupra densității, a stabilității hidrolitice și chimice a sticlelor studiate prin îmbunătățirea coeziunii matricii vitroase datorită creșterii cantității de  $\text{SiO}_2$  dar duce la obținerea unor glazuri opace și cu suprafață rugoasă din cauza nedizolvării granulelor de cuarț de către topitură în condițiile de ardere a glazurii la 1100-1150 $^{\circ}\text{C}$  timp de 30 minute.

A fost stabilit efectul nămolului asupra gradului de cristalizare al sticlelor obținute, depășirea raportului gravimetric deșeu CRT:nămol este 22:18, corespunzător unei cantități de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 24.21%, ducând la obținerea unor sticle cristalizate în masă, cu vâscozitate mare și omogenitate redusă.

Densitatea sticlelor sintetizate, cuprinsă între 2.56-2.59  $\text{g/cm}^3$  este comparabilă cu cea a sticlelor industriale. A fost pusă în evidență o corelație cvasiliniară între densitate și compoziția sticlelor, cuantificată prin parametrul compozițional R, care reflectă gradul de fragmentare al rețelei vitroase.

Stabilitatea hidrolitică a acestor sticle corespunde claselor de stabilitate HGB2-HGB3, sensibilitatea față de acțiunea agresivă a apei datorându-se cantității ridicate de oxizi alcalini și  $\text{B}_2\text{O}_3$  din compoziție.

Comportarea acestor sticle la agresiune chimică este în strânsă dependență de compoziția acestora, prezența  $\text{Na}_2\text{O}$  măbind sensibilitatea la atacul mediilor acid și neutru. După o inițială dezalcalinizare a suprafețelor expuse atacului chimic apare fenomenul de pasivizare manifestat prin scăderea diferențelor între ratele de solubilizare la termenele de 14 și respectiv 28 zile. Stabilitatea sticlelor este mai redusă în mediu bazic, atacul alcalin având loc direct asupra componentelor ce alcătuiesc rețeaua vitroasă ( $\text{SiO}_2$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), provocând fragmentarea acestora și făcând imposibilă pasivizarea suprafeței expuse atacului.

Capacitatea de imobilizare a ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$ , proveniți din nămolul de la faza de deferizare, în matricea vitroasă este ridicată în mediile acid și neutru și mai scăzută în mediu bazic. A fost pusă în evidență o dependență cvasiliniară între

pierderile ionice și gradul de coeziune al rețelei vitroase, reflectat de densitate, fragmentarea acesteia generând o încapsulare mai puțin eficientă a celor doi ioni.

Plecând de la compozițiile sticlelor studiate au fost realizate frite destinate unor glazuri ceramice cristalizate. În cazul folosirii faianței ca suport ceramic au fost stabilite condițiile optime de ardere pentru glazură: temperatura de 1100°C cu un palier de 30 minute. Arderea la o temperatură superioară duce la o scădere a gradului de cristalizare al hematitului, fapt confirmat prin spectrofotometrie de difracție RX și microscopie optică de reflexie.

Cinetica procesului de cristalizare a  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  a fost studiată pe un set de glazuri tip aventurin destinate produselor de teracotă, urmărind efectul a doi agenți de nucleație: LiF și  $CaF_2$  asupra gradului de cristalizare a hematitului. Energiile aparente de activare a procesului de cristalizare au valori cuprinse între 190 - 262  $kJ \cdot mol^{-1}$  pentru frita F1 (cu LiF) și respectiv între 256 - 281  $kJ \cdot mol^{-1}$  în cazul fritei F2 (cu  $CaF_2$ ).

Valorile energiilor de activare ale procesului de cristalizare au fost ușor mai reduse în cazul fritei F1 față de cele pentru frita F2. Acest comportament poate fi explicat prin efectul ionului de  $Li^+$  cu rază mai mică și mobilitate mai mare prezent în frita F1 comparativ cu ionul de  $Ca^{2+}$  din frita F2.

Energiile de activare variază cu gradul de cristalizare indiferent de metoda de calcul utilizată, fapt ce confirmă complexitatea mecanismului de cristalizare a hematitului în glazurile tip aventurin.

Rezultatele obținute confirmă viabilitatea soluției propuse pentru valorificarea prin vitrificare a nămolului provenit din faza de deferizare de la potabilizarea apelor subterane, alături de deșeurile de sticlă de tub cinescop, aflate în cantități mari în deșeurile municipale pentru obținerea unor sticle și glazuri ceramice cristalizate de tip aventurin, cu rol decorativ.

### 3.5. Sticle celulare

Sticlele celulare, cunoscute și ca sticle spongioase sunt materiale izolatoare termic și fonic, ignifuge și rezistente la apă. Din punct de vedere fizic acestea reprezintă sisteme heterofazice alcătuite dintr-o fază gazoasă și una solidă, vitroasă care formează pereții subțiri ai porilor. În funcție de destinația sticlei celulare, aceștia pot fi închiși sau intercomunicanți.

Sticlele spongioase au apărut pe piață în anii 1930. La început fabricarea acestora se realiza printr-o tehnologie similară cu cea utilizată la fabricarea sticlei. Ulterior au fost dezvoltate tehnologii capabile să utilizeze deșeurile de sticlă, astfel că, la ora actuală, principalii producători din Europa și America folosesc aceste deșeuri la producerea sticlei celulare [267].

Câteva dintre metodele abordate la pentru fabricarea sticlelor poroase sunt [268, 274]:

- dizolvarea unor fracțiuni solubile formate prin licuație în solvenți selectivi;
- spumarea unor topituri vâscoase de sticlă;
- sinterizarea din pulberi de sticlă în prezența unor agenți de spongiere;
- metoda arderii aditivilor;
- metode sol-gel prin spumarea gelului sau prin licuație și separarea acestuia, etc.

Industrial, cea mai utilizată metodă este cea care pleacă de la pulberi de sticlă și agenți de spongiere care, prin descompunere la temperaturi cuprinse între 700 și 900°C generează gaze în sticlă, a cărei vâscozitate trebuie să fie suficientă pentru reținerea acestora și formarea, la răcire, a structurii poroase.

La ora actuală se produc trei tipuri de sticlă celulară, prezentate în figura 3.78:

- agregate cu dimensiuni variate produse prin fragmentarea blocurilor sau plăcilor de sticlă spongioasă;
- blocuri, plăci sau profile, realizate prin spongiere în matrice;
- peleți sferici produși în pat fluidizat, utilizați pentru panouri, dale etc.

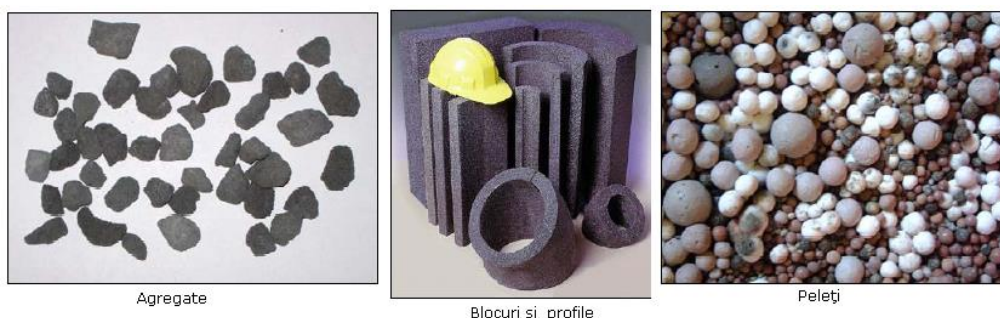


Fig. 3.78. Trei categorii de produse realizate din sticlă celulară [269].

Principalele proprietăți ale sticlelor spongioase comerciale sunt:

- porozitate aparentă cuprinsă între 45–85%,
- densitatea aparentă între 0.1–1.2 g/cm<sup>3</sup>,
- rezistența la compresiune între 0.4–6 Mpa.

### 3.5.1. Sticle celulare obținute din deșeurile de sticlă și carbură de siliciu

Sticlele celulare sintetizate în continuare au plecat de la deșeurile de sticlă de ambalaj și de geam, considerate preponderente ca și pondere în cadrul deșeurilor de sticlă municipale și industriale, dar și deșeurile de sticlă de tub cinescop, a căror ecologizare reprezintă o problemă de actualitate.

Ca agent de spongierie a fost utilizată carbura de siliciu (ELSIC 98, S.C. Elsid S.A., fracțiunea granulometrică < 0.1 mm). Aceasta a fost unul dintre primii agenți porogeni utilizați [270], fiind și la ora actuală folosit pe scară largă în producția industrială a sticlei celulare [271]. Avantajele SiC sunt date de posibilitatea de a controla cu precizie dimensiunile porilor și de asemenea de reproductibilitatea rezultatelor [272, 274]. Acțiunea porogenă a SiC se datorează oxidării acestuia, proces ilustrat în figura 3.79.

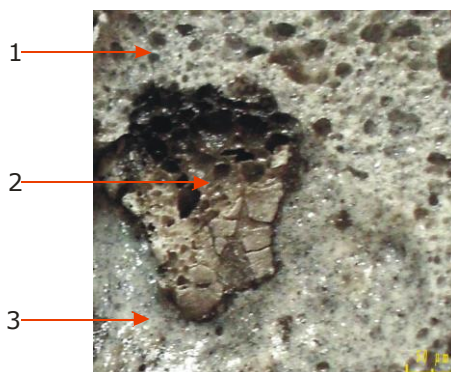


Fig. 3.79. Granulă de SiC în curs de oxidarea, imagine microscopică (mărire 100x), proba A1 (tabel 3.62) la temperatura de spongierie de 900°C.

Se observă trei regiuni distincte:

- zona în care a început porogeneza (1), porii fiind mici (sub 50 μm) și neuniformi,
- granula de SiC incomplet descompusă (2),
- zona mai bogată în SiO<sub>2</sub> (3) format prin oxidarea SiC conform reacției 3.20, luciul fiind dat de indicele de refracție mai mare comparativ cu sticla învecinată.

#### 3.5.1.1. Rețete de obținere

Compoziția deșeurilor de sticlă utilizate este prezentată în tabelul 3.21 și respectiv în subcapitolele 3.4.2 și 3.4.7. Rețetele de obținere a sticlelor spongioase realizate sunt prezentate în tabelul 3.59.

Tabelul 3.59. Rețete de obținere a sticlelor celulare cu SiC (% gravimetrice).

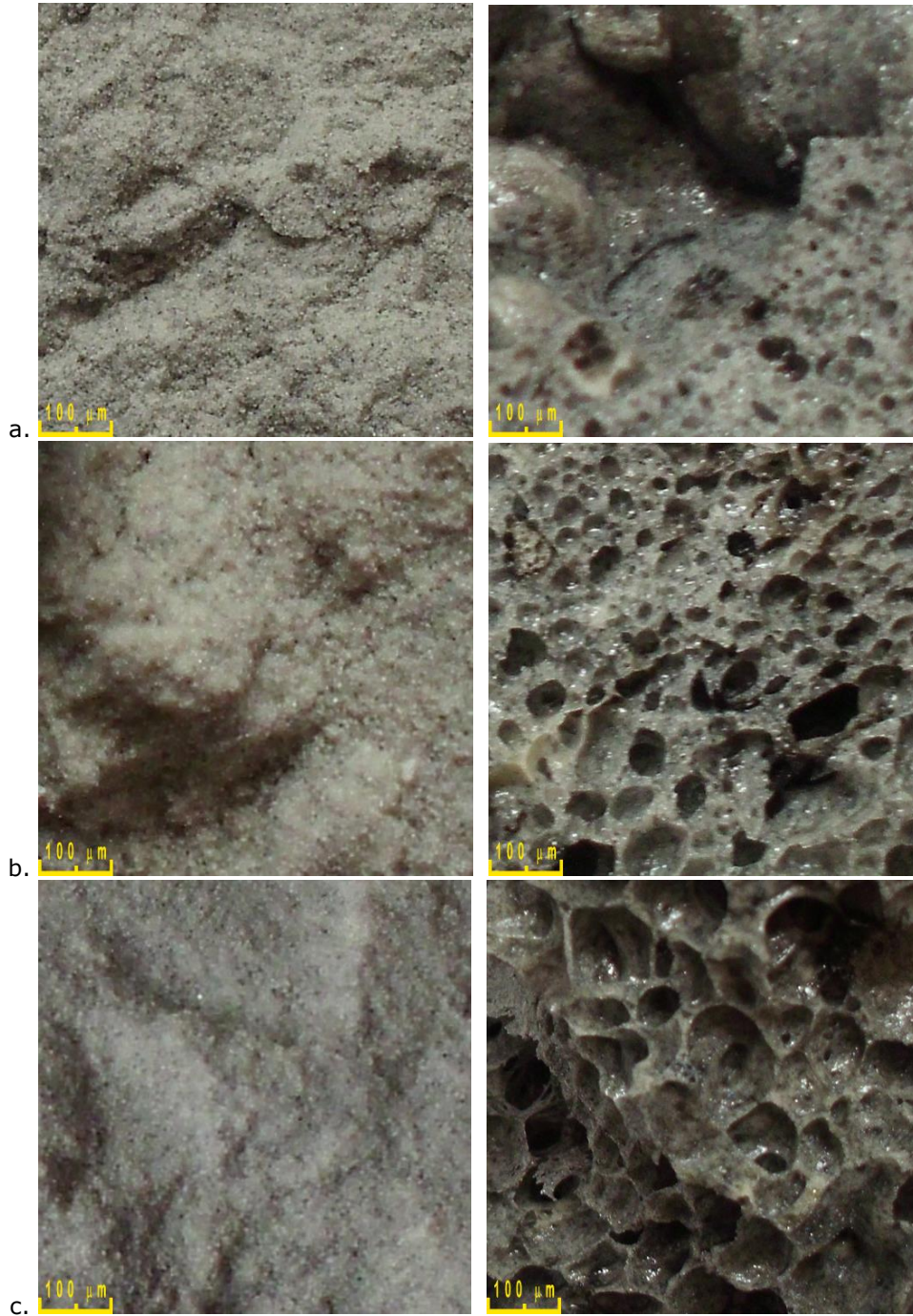
Proba				Deșeu sticlă [%]	SiC [%]
Ambalaj	Geam	Con CRT	Ecran CRT		
A1	G1	C1	E1	96.67	3.33
A2	G2	C2	E2	93.33	6.67
A3	G3	C3	E3	90.00	10.00
A4	G4	C4	E4	86.67	13.33
A5	G5	C5	E5	83.33	16.67

Deșeurile de sticlă au fost măcinate umed într-o moară tip Pulverisette la un raport material:bile:apă de 1:2:1, apoi uscate și clasate, fiind reținută pentru utilizare fracțiunea sub 100  $\mu\text{m}$ . După omogenizarea umedă împreună cu 2% etilenglicol (cu rol liant) și uscare, amestecul de materii prime a fost presat uniaxial folosind o presă hidraulică, cu o presiune de 40MPa în matrice cilindrice din oțel, rezultând cilindrii cu diametrul și înălțimea de aprox 35 mm. Aceștia au fost uscați la 80°C timp de 12 ore după care au fost supuși tratamentului termic de spongiere. Acesta s-a realizat la două temperaturi (800°C și 900°C) pentru sticlele de ambalaj și geam respectiv trei temperaturi (700°C, 750°C și 800°C) pentru deșeurile de tub cinescop, cu diferite paliere de timp. Răcirea s-a realizat rapid ( $> 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) de la temperatura de spongiere la 600°C pentru a conserva structura poroasă formată și apoi lent ( $\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pe intervalul 600°C-400°C pentru eliminarea tensiunilor din pereții porilor, în final, probele fiind lăsate să se răcească liber până la temperatura camerei.

### 3.5.1.2. Analiza microscopică

Forma, dimensiunea și distribuția porilor în probele sintetizate plecând de la deșeuri de sticlă și SiC ca agent de spongiere, în urma tratamentului termic efectuat timp de 10 minute la diferite temperaturi, au fost analizate prin microscopie optică în lumină reflectată, rezultatele obținute fiind ilustrate în figurile 3.80-3.83.





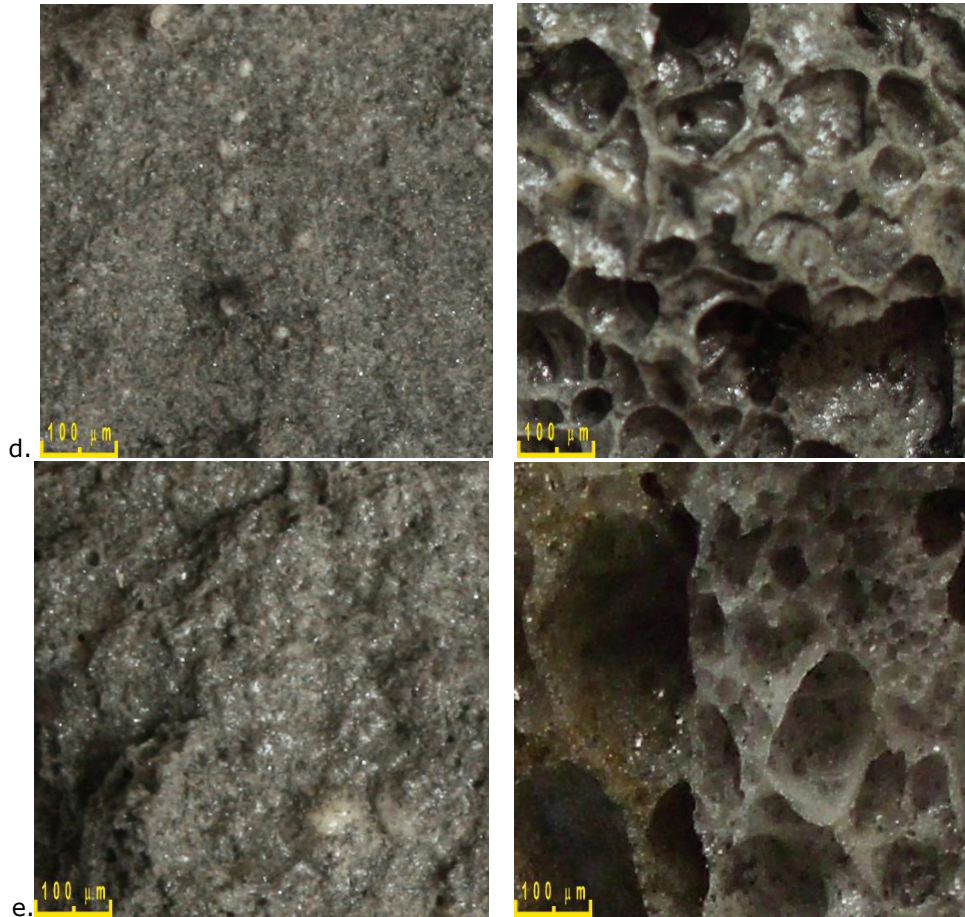


Fig. 3.80. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 800°C, și respectiv 900°C pentru probele:

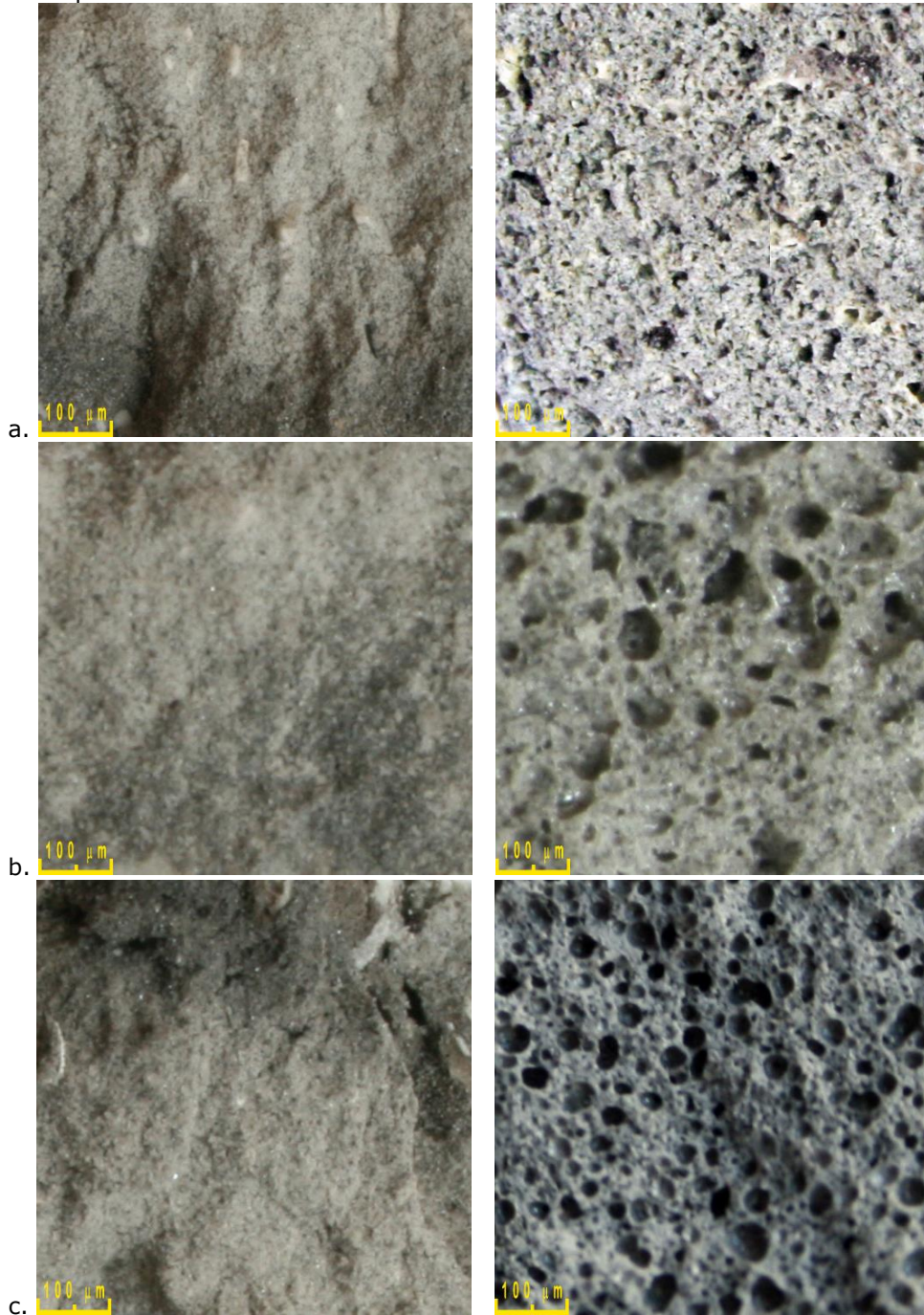
- a. A1,
- b. A2,
- c. A3,
- d. A4,
- e. A5.

Toate cele 5 probe obținute plecând de la deșeurile de sticlă de ambalaj (A1-A5), la temperatura de 800°C, sunt sinterizate și nu prezintă o structură poroasă vizibilă. Ridicarea temperaturii de spongierie la 900°C duce la dezvoltarea porilor consecutiv cu generarea gazelor prin oxidarea agentului de spongierie.

Proba A1, cu cea mai redusă cantitate de agent porogen în compoziție (3.33% gravimetrice) prezintă, așa cum era de așteptat, cel mai redus grad de spongierie. Dublarea cantității de SiC duce la o dezvoltare a unei structuri poroase alcătuită din pori mici (50-100 μm), cu dimensiuni apropiate și uniform distribuiți în masa sticlei pentru proba A2. Creșterea în continuare a adaosului de agent de spongierie (probele A3-A5) duce la formarea unor pori relativ mari (~100 μm în cazul probelor A3 și A4 și peste 100 μm pentru proba A5), relativ apropiați



dimensional în probele A3 și A4 și respectiv având o distribuție dimensională largă în cazul probei A5.



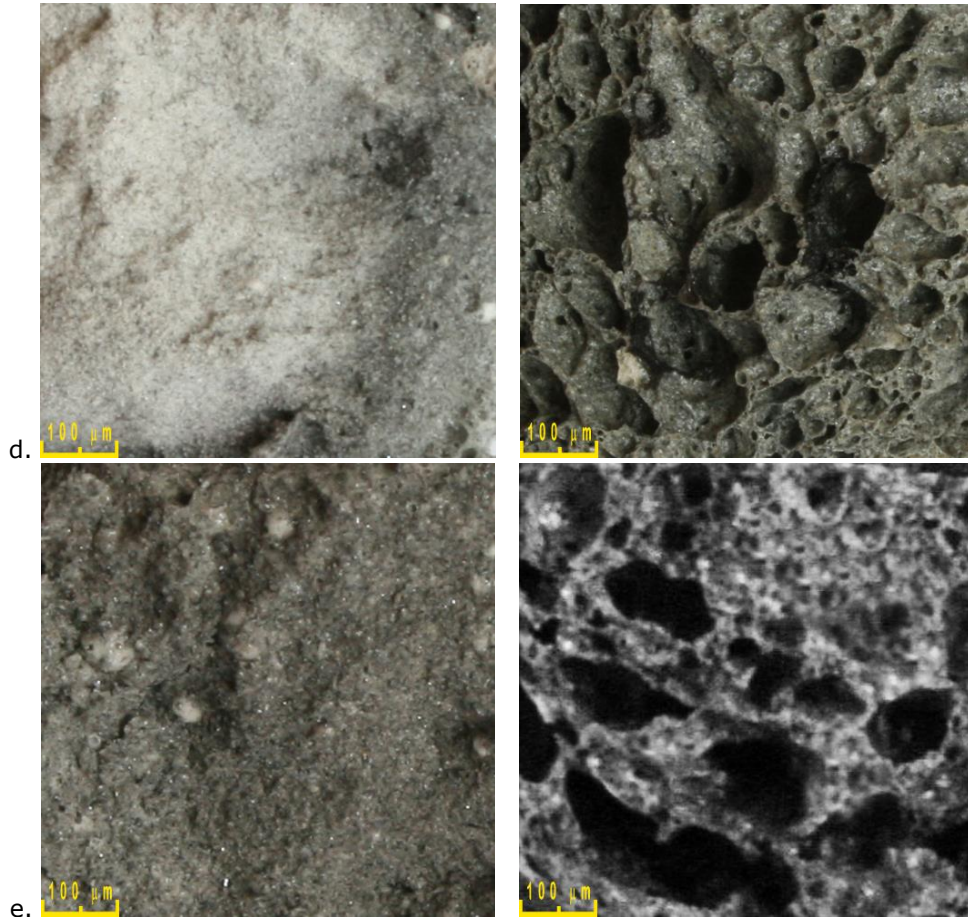


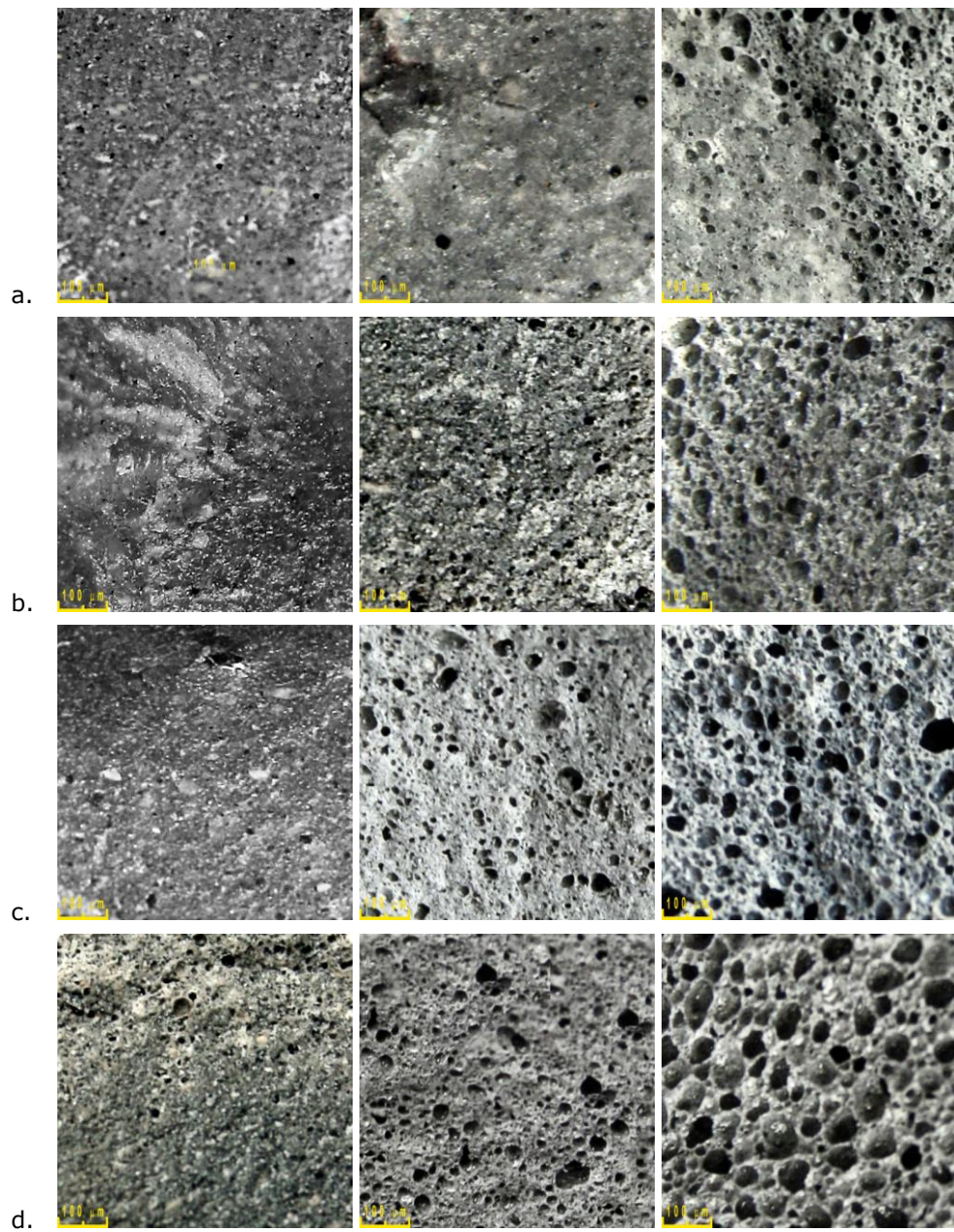
Fig. 3.81. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 800°C, și respectiv 900°C pentru probele:

- a. G1,
- b. G2,
- c. G3,
- d. G4,
- e. G5.

Similar probelor anterioare, și în cazul utilizării deșeurilor de sticlă de geam (G1-G5), probele obținute la temperatura de 800°C, sunt sinterizate și nu prezintă o structură poroasă vizibilă. Ridicarea temperaturii de spongierie la 900°C duce la dezvoltarea porilor ca urmare a generării gazelor prin oxidarea agentului de spongierie.

Se observă o creștere a dimensiunilor porilor odată cu mărirea adaosului de agent porogen, de la valori sub 50  $\mu\text{m}$  în cazul probei G1 la peste 100  $\mu\text{m}$  pentru proba G5. Cea mai uniformă distribuție dimensională se regăsește în proba G3, în probele G4 și G5 manifestându-se fenomenul de coalescență a porilor mici în pori mai mari, concomitent cu scăderea energiei superficiale [273].





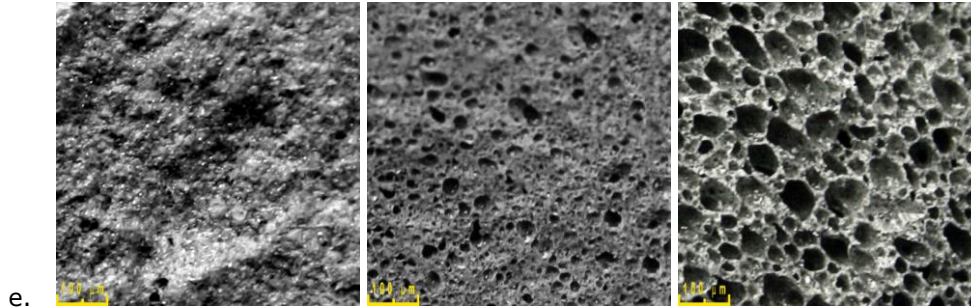
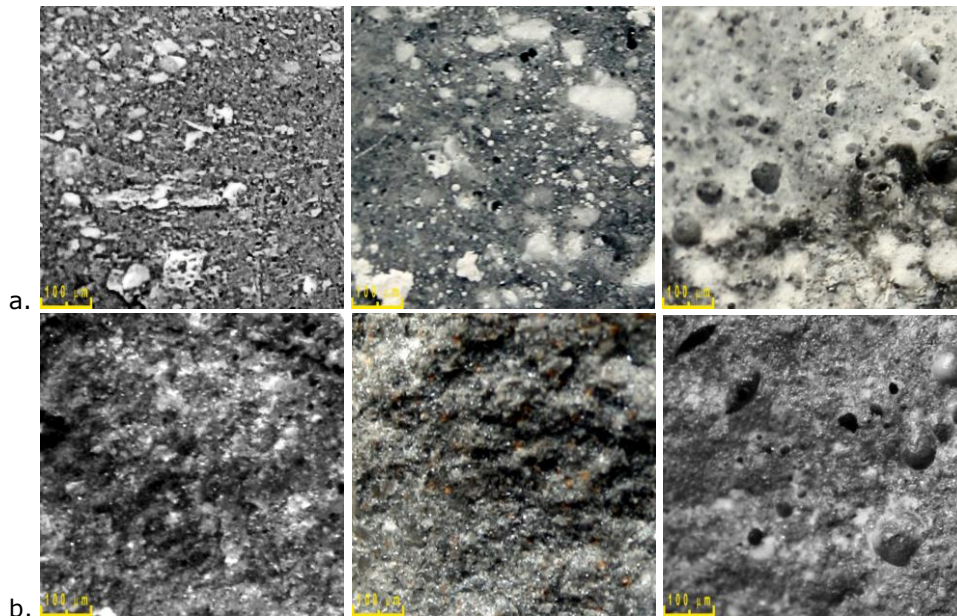


Fig. 3.82. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 700°C, 750°C și respectiv 800°C pentru probele:

- a. C1,
- b. C2,
- c. C3,
- d. C4,
- e. C5.

În cazul probelor C1-C5 în care s-a folosit ca deșeu partea conică a tubului cinescop, se observă că la 700°C nu apare o structură poroasă vizibilă, probele fiind sinterizate. Reținerea în masa vitroasă a gazelor formate prin descompunerea agentului porogen este vizibilă începând cu temperatura de 750°C când, în probele C3-C5 se observă o distribuție dimensională neuniformă a porilor, în probele C1 și C2 efectul de spongierie fiind mai puțin vizibil. La o temperatură de tratament termic de 800°C se observă dezvoltarea unei structuri poroase uniforme din punct de vedere al dimensiunii ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) și modului de distribuție al porilor în probele C4 și C5 și respectiv neuniformă, cu pori mici ( $50\text{-}100 \mu\text{m}$ ) pentru probele C1-C3.





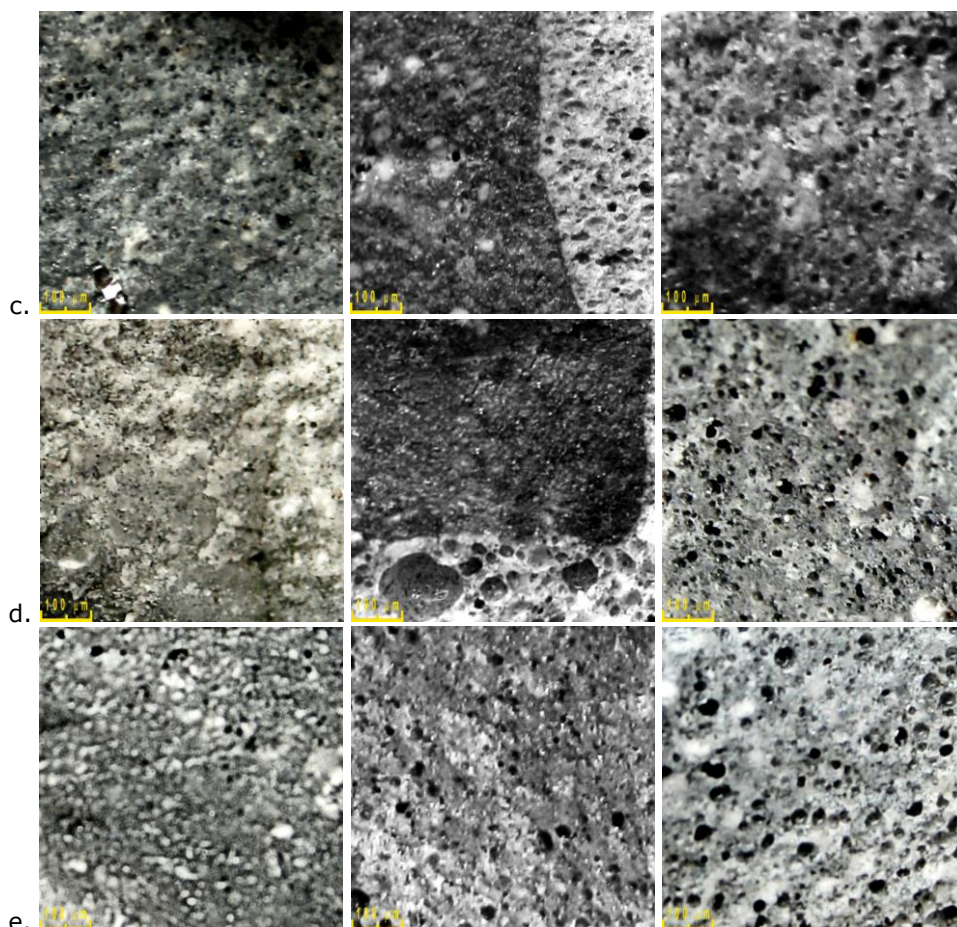


Fig. 3.83. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 700°C, 750°C și respectiv 800°C pentru probele:

- a. E1,
- b. E2,
- c. E3,
- d. E4,
- e. E5.

Similar celor prezentate în cazul probelor realizate folosind partea conică a tubului cinescop, și cele în care s-a folosit partea frontală a acestuia (E1-E5), în urma tratamentului termic la 700°C, nu formează o structură poroasă vizibilă, probele fiind sinterizate. La temperatura de 750°C, efectul de spongierie este vizibil doar în E3-E5, în care se observă o distribuție dimensională neuniformă a porilor. Imaginile microscopice corespunzătoare probelor E3 și E4 pun în evidență o limită distinctă de separație între zona periferică, deschisă la culoare, în care a avut loc oxidarea SiC și miezul, închis la culoare, în care această oxidare a fost incompletă. La o temperatură de spongierie de 800°C se observă dezvoltarea unei structuri poroase neuniformă din punct de vedere al dimensiunii (mai mici de 50 μm) și modului de distribuție al porilor în toate probele sintetizate.

### 3.5.1.3. Caracteristicile de compactitate a probelor

Pentru sticlele spongioase sintetizate au fost determinate caracteristicile de compactitate și anume porozitatea aparentă și densitatea aparentă. *Densitatea aparentă* reprezintă raportul între masa și volumul aparent al probei, exprimată în g/cm<sup>3</sup>.

$$\rho_a = \frac{m}{V_a} \quad (3.23)$$

unde -  $m$  reprezintă masa epruvetei în stare uscată, exprimată în grame;  
-  $V_a$  este volumul aparent al epruvetei, exprimat în cm<sup>3</sup>.

*Porozitatea aparentă* este reprezentată de raportul între volumul porilor deschiși și volumul aparent al unui material și se exprimă în % în raport cu acesta din urmă:

$$P_{ap} = \frac{\rho_a \cdot a}{\rho_0} \quad (3.24)$$

unde -  $\rho_a$  este densitatea aparentă a materialului, exprimată în g/cm<sup>3</sup>;  
-  $\rho_0$  este densitatea lichidului utilizat, exprimată în g/cm<sup>3</sup>;

În determinarea caracteristicilor de compactitate pentru probele realizate s-a utilizat metoda saturării cu lichid sub vid, folosind apa sau xilenul ca lichide de lucru.

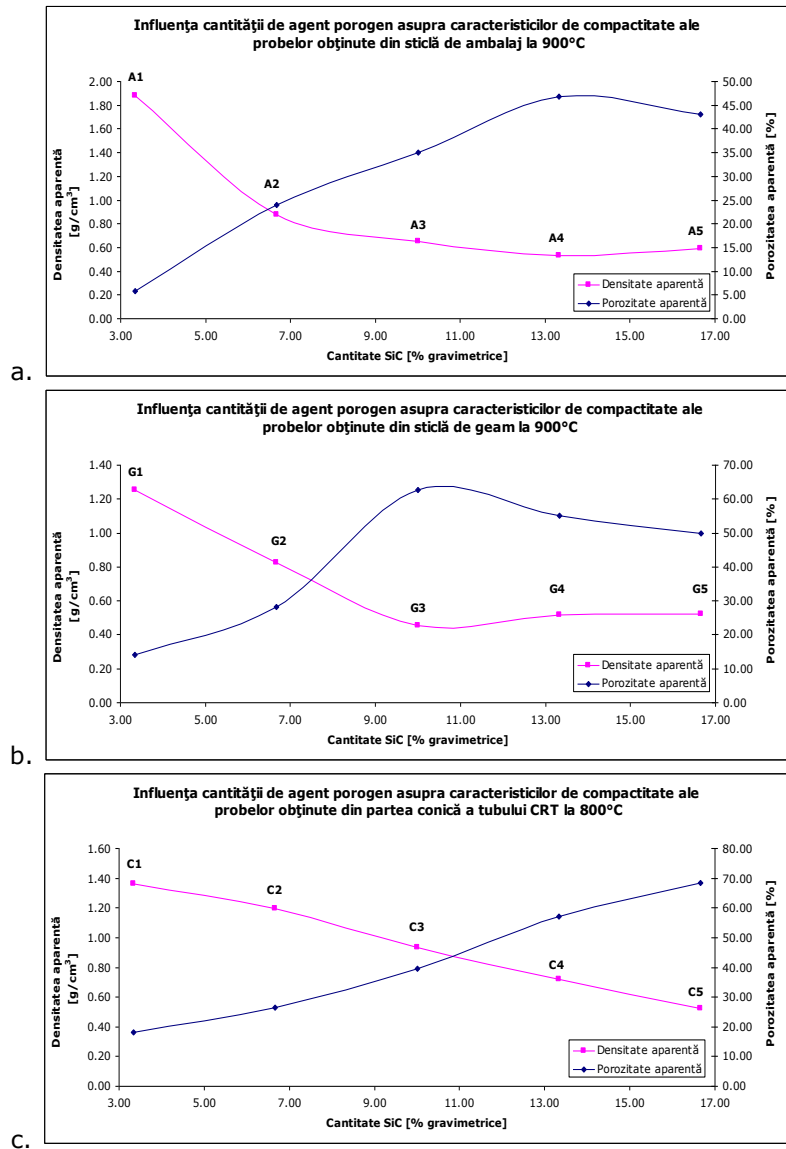
Valorile caracteristicilor de compactitate măsurate pentru probele sintetizate la 900°C în cazul în care au fost utilizate deșeurile de sticlă de ambalaj și de geam, respectiv 800°C atunci când au fost valorificate deșeurile de tub cinescop (ecran și con) sunt prezentate în tabelul 3.60.

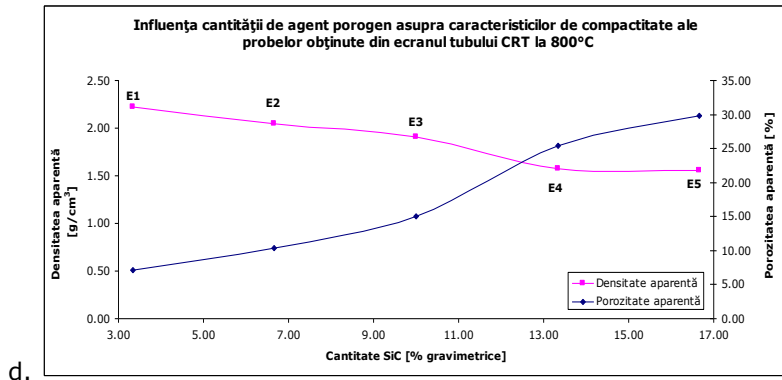
Tabelul 3.60. Caracteristicile de compactitate ale sticlelor celulare cu SiC obținute la 900°C (A1-A5 și G1-G5), respectiv 800°C (C1-C5 și E1-E5).

Probă	Caracteristici de compactitate	
	Porozitate aparentă [%]	Densitate aparentă [g/cm <sup>3</sup> ]
A1	5.749	1.877
A2	24.023	0.880
A3	35.037	0.653
A4	46.854	0.531
A5	43.007	0.592
G1	14.023	1.253
G2	28.163	0.827
G3	62.707	0.457
G4	54.993	0.515
G5	49.854	0.524
C1	18.255	1.365
C2	26.433	1.195
C3	39.545	0.935
C4	56.976	0.721
C5	68.333	0.522
E1	7.105	2.225
E2	10.333	2.049
E3	15.064	1.906
E4	25.455	1.571
E5	29.794	1.559



Dependența acestor caracteristici de cantitatea de agent porogen utilizată este prezentată în figura 3.84.





d. Fig. 3.84. Influența cantității de SiC asupra caracteristicilor de compactitate ale probelor obținute folosind deșeuri de:

- sticlă de ambalaj (A1-A5),
- sticlă de geam (G1-G5),
- partea conică a tubului cinescop (C1-C5),
- ecranul tubului cinescop (E1-E5).

Se disting două moduri diferite de evoluție a indicilor de compactitate în funcție de cantitatea de agent porogen utilizată:

- probele în care s-au utilizat deșeuri de sticlă de ambalaj și de geam prezintă o scădere a densității aparente și respectiv o creștere a porozității aparente până la o cantitate de 10% respectiv 13.33% SiC pentru sticla de geam și de ambalaj datorate intensificării volumului de gaze generate odată cu creșterea cantității de agent porogen. Peste această valoare optimă se înregistrează o ușoară creștere a densității aparente, respectiv scădere a porozității aparente a probelor datorită creșterii grosimii pereților porilor în urma procesului de coalescență [273].
- probele sintetizate folosind deșeurile de tub cinescop prezintă o scădere continuă a densității, respectiv o creștere a porozității cu cantitatea de agent porogen introdusă, fapt datorat absenței fenomenului de coalescență al porilor în domeniul compozițional investigat.

### 3.5.1.4. Stabilitatea hidrolitică a probelor

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate, determinată în conformitate cu standardul ISO 719-1985, este prezentată în tabelul 3.61:

Tabelul 3.61. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele celulare cu SiC obținute la 900°C (A1-A5 și G1-G5), respectiv 800°C (C1-C5 și E1-E5).

Probă	Pierderea de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticla) [μg/g]	Clasa de stabilitate
A1	18.455	HGB1
A2	26.942	HGB1
A3	40.125	HGB2
A4	64.233	HGB3
A5	53.955	HGB2
G1	22.333	HGB1
G2	29.45	HGB1
G3	91.145	HGB3
G4	75.643	HGB3
G5	66.784	HGB3
C1	25.114	HGB1
C2	28.447	HGB1
C3	46.445	HGB2
C4	77.155	HGB3
C5	108.997	HGB3
E1	21.625	HGB1
E2	23.322	HGB1
E3	25.455	HGB1
E4	27.815	HGB1
E5	29.783	HGB1

Sensibilitatea acestor sticle la acțiunea apei poate fi explicată prin suprafața mare expusă atacului, datorată porozității acestora. Se poate stabili o bună corelație între cantitățile de Na<sub>2</sub>O echivalent solubilizat și porozitatea probelor, așa cum se observă în figura 3.85.

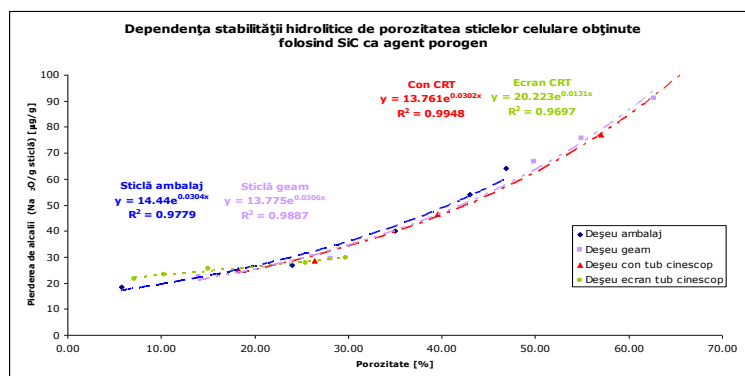


Fig. 3.85. Influența porozității asupra stabilității hidrolitice a probelor obținute la 900°C (deșeurile de sticlă de ambalaj și geam), respectiv 800°C (deșeurile CRT:ecran și con).

Modul de evoluție al stabilității hidrolitice cu porozitatea poate fi explicat prin acțiunea simultană a doi factori concurenți:

- creșterea porozității și deci a suprafeței expuse atacului agresiv al apei,
- scăderea cantității de oxizi alcalini prin substituirea deșeurilor de sticlă cu agent porifer.

Caracterul exponențial al curbelor sugerează influența preponderentă a suprafeței supuse agresiunii chimice asupra stabilității sticlelor celulare obținute.

### 3.5.1.5. Stabilitatea chimică a sticlelor

Rezistența sticlelor celulare obținute la atac chimic a fost determinată în conformitate cu American Extraction Procedure Toxicity Test [222]. Ca mediu de atac chimic s-a utilizat apa distilată pH = 7.0, raportul apă:probă fiind de 16:1. Determinările extracției ionice prin solubilizare au fost realizate după 14 și respectiv 28 de zile, utilizând un spectrofotometru de absorbție atomică Varian SpectrAA 110.

În tabelul 3.62 sunt prezentate cantitățile solubilizate din principalii ioni prezenți în structura sticlelor sintetizate.

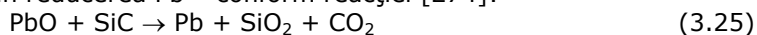
Tabelul 3.62. Solubilizarea principalilor ioni din sticlele celulare obținute [%].

Proba	Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup>	
	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile
A1	0.014	0.014	SLD	SLD	0.017	0.017	SLD	SLD	SLD	SLD
A2	0.015	0.016	SLD	SLD	0.019	0.020	SLD	SLD	SLD	SLD
A3	0.016	0.016	SLD	SLD	0.022	0.022	SLD	SLD	SLD	SLD
A4	0.019	0.019	SLD	SLD	0.025	0.025	SLD	SLD	SLD	SLD
A5	0.017	0.017	SLD	SLD	0.023	0.024	SLD	SLD	SLD	SLD
G1	0.015	0.015	SLD	SLD	0.011	0.012	SLD	0.011	SLD	SLD
G2	0.016	0.016	SLD	SLD	0.012	0.012	SLD	0.013	SLD	SLD
G3	0.022	0.022	SLD	SLD	0.025	0.024	SLD	0.020	SLD	SLD
G4	0.022	0.022	SLD	SLD	0.020	0.021	SLD	0.017	SLD	SLD
G5	0.019	0.019	SLD	SLD	0.018	0.018	SLD	0.016	SLD	SLD
C1	0.010	0.012	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.059	0.059
C2	0.011	0.012	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.061	0.062
C3	0.014	0.014	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.066	0.067
C4	0.014	0.014	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.067	0.068
C5	0.015	0.015	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	0.069	0.070
E1	0.010	0.011	0.012	0.012	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD
E2	0.011	0.012	0.013	0.015	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD
E3	0.013	0.013	0.014	0.015	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD
E4	0.013	0.013	0.017	0.017	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD
E5	0.014	0.014	0.019	0.019	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD	SLD

Nu au fost înregistrate pierderi prin solubilizare pentru ionii de Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> și Fe<sup>3+</sup> după termenul de 28 de zile.

Așa cum s-a aratat anterior pentru cazul stabilității hidrolitice, rezistența la agresiune chimică este în directă corelație cu porozitatea acestor probe care mărește foarte mult suprafața expusă agresiunii chimice. Se observă apariția fenomenului de pasivizare superficială a sticlelor, pierderile ionice după 14 și respectiv 28 de zile având valori apropiate.

Solubilizarea ionilor de  $Pb^{2+}$  din probele în care s-a utilizat ca deșeu de sticlă partea conică a tubului cinescop se datorează atacului mediului agresiv asupra plumbului, separat prin reducerea  $Pb^{2+}$  conform reacției [274]:



Prezența acestuia în compoziția probelor C1-C5 a fost confirmată prin difracție RX, fapt ilustrat în figura 3.86.

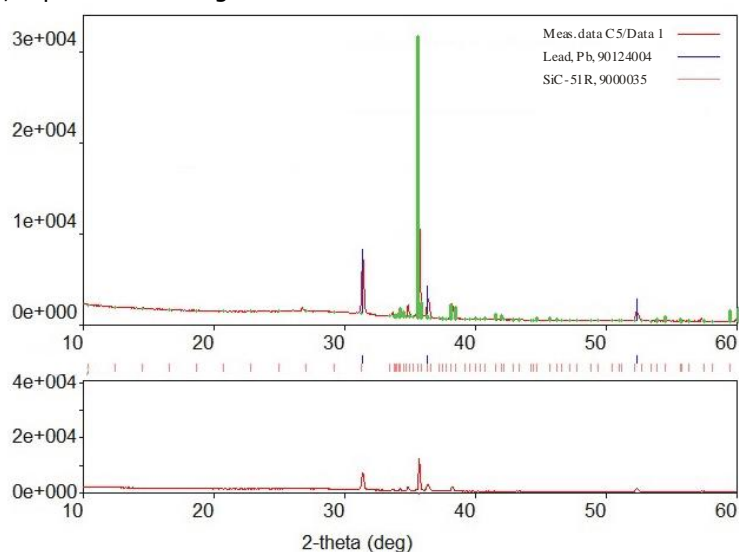


Fig. 3.86. Spectrul de difracție RX pentru proba C5.

Fazele cristaline identificate în setul de probe C1-C5 sunt plumbul și SiC rămas nedescompus.

Pentru a putea fi comparate cu limitele impuse asupra pierderilor maxime admise, valorile pierderilor de  $Pb^{2+}$  prin solubilizare la cele două termene au fost raportate la cantitatea de sticlă rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.63.

Tabelul 3.63. Pierderile de  $Pb^{2+}$  prin solubilizare raportate la cantitatea de sticlă în probele C1-C5

Proba	$Pb^{2+}$ total solubilizat [mg/kg sticla]	
	14 zile	28 zile
C1	70.961	71.287
C2	74.084	74.458
C3	80.137	80.897
C4	81.355	81.813
C5	83.333	83.875

Pentru toate cele 5 probe, la ambele termene, cantitatea de  $Pb^{2+}$  solubilizată este mai mare decât limita maximă stipulată pentru sticlele celulare de 0.05 mg/kg sticlă [275], ceea ce limitează utilizările acestor sticle prin prisma caracterului ecologic.

### **3.5.1.6. Concluzii**

Pentru realizarea sticlelor celulare studiate s-a plecat de la deșeurile de sticlă de ambalaj și de geam, considerate preponderente ca și pondere în cadrul deșeurilor de sticlă municipale și industriale, dar și deșeuri de sticlă de tub cinescop, a căror ecologizare reprezintă o problemă de actualitate. Ca agent de spongierie a fost folosit SiC datorită avantajelor legate de posibilitatea de a controla cu precizie dimensiunile porilor și de asemenea de reproductibilitatea rezultatelor. Raportul între deșeurile de sticlă și agentul porogen au fost cuprinse între 96.67:3.33 și 83.33:16.67.

A fost urmărit efectul temperaturii la care s-a efectuat tratamentul de spongierie și al cantității de agent porogen introdusă asupra structurii poroase a sticlelor celulare obținute. În cazul deșeurilor de sticlă de ambalaj și geam, spongieria a avut loc la 900°C, după un tratament cu durata de 10 minute. Dezvoltarea structurii poroase având pori mici, cu dimensiuni apropiate și uniform distribuiți în volumul sticlei, condiții impuse sticlelor celulare industriale, a avut loc în probele conținând 13.33% SiC în cazul utilizării deșeurilor de sticlă de ambalaj și respectiv 10% SiC pentru deșeurile de sticlă de geam. Temperatura optimă de spongierie în cazul folosirii deșeurilor de tub cinescop este de 800°C, la care probele în care s-a folosit partea conică dezvoltă o structură poroasă optimă din punct de vedere al dimensiunii și distribuției dimensionale respectiv de volum la un adaos de 13.33% și respectiv 16.67% SiC. În aceleași condiții folosirea ecranului tubului cinescop duce la dezvoltarea unor structuri poroase neuniforme dimensional și ca distribuție al porilor în toate probele sintetizate.

Caracteristicile de compactitate a probelor studiate sunt dependente de cantitatea de agent porogen folosită dar și de tipul de deșeu de sticlă utilizată. Astfel, în cazul sticlei de geam și ambalaj, porozitatea aparentă și densitatea aparentă înregistrează o evoluție cu un maxim în cazul porozității aparente (minim pentru densitatea aparentă) corespunzător unui adaos de 10.00% și respectiv 13.33% SiC. Valorile corespunzătoare concentrației optime în SiC pentru cele două deșeuri sunt pentru porozitate aparentă: 46.85% în cazul sticlei de ambalaj și 62.71% pentru sticla de geam, densitățile aparente corespunzătoare fiind 0,53 g/cm<sup>3</sup> și 0,46 g/cm<sup>3</sup>. Alterarea acestor proprietăți la depășirea cantității optime de agent porogen se datorează fenomenului de coalescență a porilor mici în pori mai mari și creșterea concomitentă a grosimii pereților porilor. În cazul deșeurilor CRT se înregistrează o scădere continuă a densității, respectiv o creștere a porozității cu cantitatea de agent porogen introdusă, fapt datorat absenței fenomenului de coalescență al porilor în domeniul compozițional investigat. Cele mai bune valori ale indicilor de compactitate, înregistrate pentru probele cu conținut de 16.67% SiC, au fost pentru porozitate aparentă 68.33% respectiv 29.79% pentru deșeurile provenite din partea conică respectiv din ecranul CRT, densitățile aparente corespunzătoare fiind 0.52 g/cm<sup>3</sup> respectiv 1.56 g/cm<sup>3</sup>.

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate, determinată în conformitate cu standardul ISO 719-1985 permite includerea acestor sticle în clasele de stabilitate HGB1-HGB3, în funcție de porozitatea acestora. Aceasta influențează sensibilitatea

la acțiunea agresivă a apei prin creșterea importantă a suprafeței expuse atacului chimic.

Stabilitatea chimică a sticlelor celulare obținute a fost determinată în conformitate cu American Extraction Procedure Toxicity Test. Folosirea deșeurilor de sticlă de ambalaj și de geam duce la sticle cu stabilitate chimică ridicată, cantitățile din ioni solubili din acestea  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  (ultimul este semnalat în soluția de extracție la 28 zile, doar în cazul sticlei de geam) fiind mai mici de 0.025%. Utilizarea părții conice a tubului cinescop implică probleme ecologice legate de reducerea plumbului care se regăsește în soluția de extracție în proporție mai mare decât limita maximă impusă sticlelor celulare industriale. În cazul folosirii ecranului CRT, nu au fost semnalate pierderi prin solubilizare de  $\text{Ba}^{2+}$  și  $\text{Sr}^{2+}$ , ioni cu impact ecologic negativ, singurii ioni solubili fiind  $\text{Na}^+$  și  $\text{K}^+$  în proporție de sub 0.014% respectiv 0.019%.

Rezultatele obținute confirmă posibilitatea valorificării deșeurilor de sticlă de ambalaj, geam și respectiv tuburilor catodice pentru obținerea de sticle celulare cu densitate medie, având rezistențe chimice comparabile cu sticlele celulare industriale. Folosirea părții conice a tubului catodic este limitată de pierderile de plumb prin solubilizare, fiind posibilă în structurile puțin expuse umezelii.

### 3.5.2. Sticle celulare obținute din deșeuri de sticlă, carbură de siliciu și cenușă de tip fly ash

Plecând de la rezultatele anterioare asupra posibilității folosirii SiC ca agent porogen pentru obținerea unor sticle celulare obținute plecând de la deșeuri de sticlă comune, în continuare s-a urmărit posibilitatea înglobării în aceste sticle a cenușii de tip fly ash [277].

#### 3.5.2.1. Rețete de obținere

Compoziția oxidică a cenușii a fost prezentată în tabelul 3.1. Deșeurile de sticlă utilizate au provenit de la sticla de ambalaj, menaj și geam având compozițiile oxidice prezentate în tabelul 3.21. Cantitatea de agent porogen a fost de 10%, pentru care, așa cum s-a prezentat în tabelul 3.60, au fost obținute cele mai ridicate valori ale porozității probelor obținute din deșeu de sticlă și SiC. Rețetele de obținere a sticlelor celulare sintetizate sunt prezentate în tabelul 3.64.

Tabelul 3.64. Compoziția sticlelor spongioase sintetizate [%]

Proba	Deșeu de sticlă			SiC	Cenușă tip fly ash
	Ambalaj	Menaj	Geam		
S1	80	-	-	10	10
S2	-	80	-	10	10
S3	-	-	80	10	10
S4	70	-	-	10	20
S5	-	70	-	10	20
S6	-	-	70	10	20
S7	60	-	-	10	30
S8	-	60	-	10	30
S9	-	-	60	10	30

Cilindrii obținuți într-un mod similar celui prezentat anterior au fost supuși unui tratament termic de spongierie la o temperatură de 900°C timp de 5 și respectiv 10 minute [277]. Răcirea s-a realizat rapid ( $> 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de la temperatura de spongierie la 600°C pentru a conserva structura poroasă formată și apoi lent ( $\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) pe intervalul 600°C-400°C pentru eliminarea tensiunilor din pereții porilor, în final, probele fiind lăsate să se răcească liber până la temperatura camerei.

#### 3.5.2.2. Analiza microscopică

Forma, dimensiunea și distribuția porilor în probele supuse spongierii au fost analizate prin microscopie optică în lumină reflectată, rezultatele obținute fiind ilustrate în figurile 3.87-3.89.



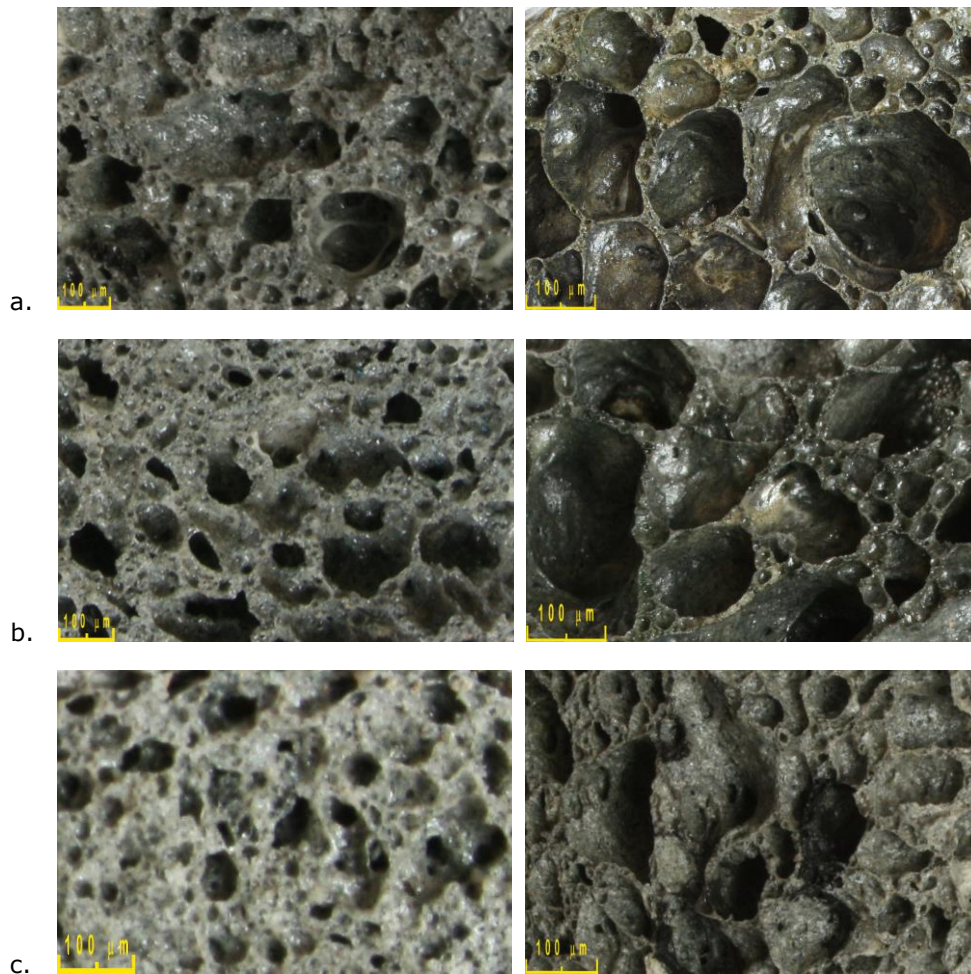


Fig. 3.87. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 900°C, timp de 5 și respectiv 10 minute pentru probele:

- a. S1,
- b. S2,
- c. S3.

Imaginile microscopice ale probelor S1-S3 pun în evidență efectul timpului de tratament de spongierie asupra structurii poroase dezvoltată în sticle. La un palier de 5 minute de menținere la temperatura de 900°C, toate cele trei probe sunt bine sinterizate prezentând un aspect spongios caracteristic, porii fiind mici ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), cu o distribuție dimensională relativ uniformă în probă.

Dublând timpul de tratament de spongierie, apare o creștere a dimensiunii porilor prin coalescență ( $>100 \mu\text{m}$ ), sticlele având o microstructură neomogenă, caracterizată printr-o distribuție neuniformă a dimensiunii porilor.

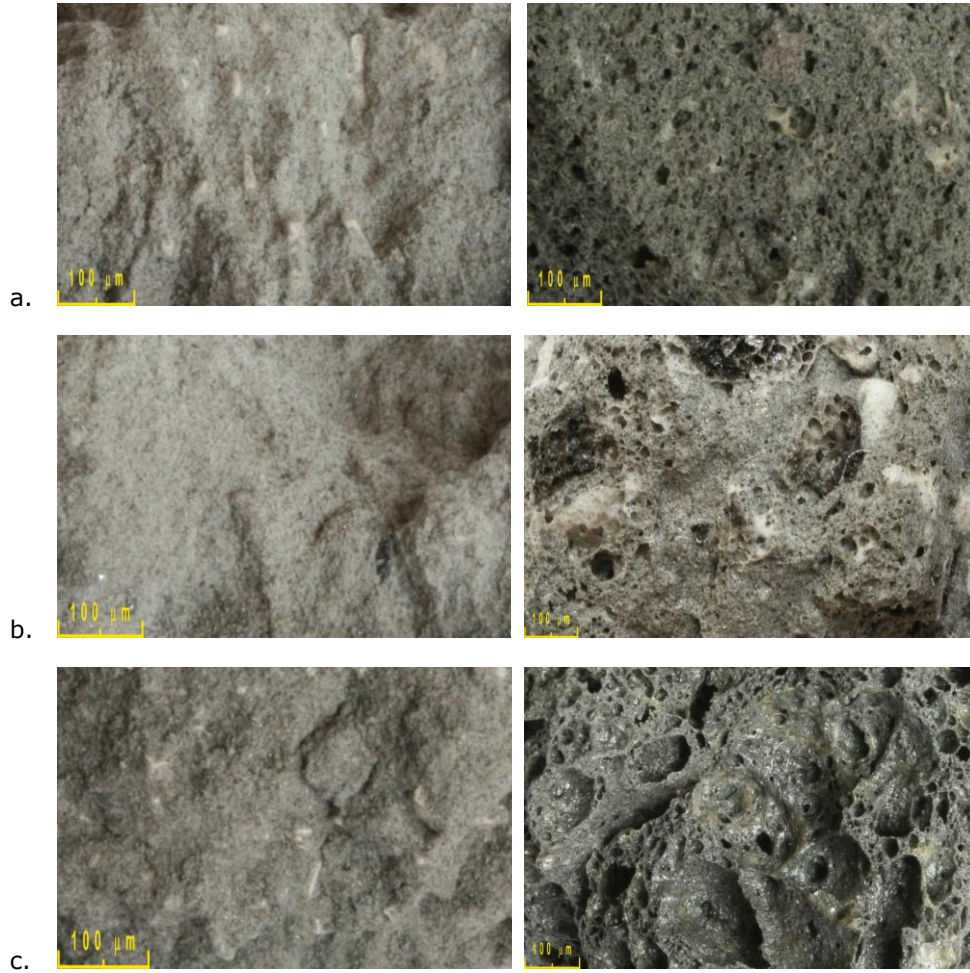


Fig. 3.88. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 900°C, timp de 5 și respectiv 10 minute pentru probele:

- a. S4,
- b. S5,
- c. S6.

Setul de probe S4-S6, în care a fost dublat conținutul de cenușă în defavoarea deșeurilor de sticlă, prezintă, după tratamentul termic de sinterizare efectuat la 900°C, timp de 5 minute, un grad redus de sinterizare, ce conduce la o fragilitate mare a probelor. Imaginile microscopice ale acestora pun în evidență o structură neomogenă și prezentând microfisuri.

După 10 minute de tratament termic, probele sunt bine sinterizate, prezentând o structură poroasă relativ omogenă în cazul probei S4 și neomogenă pentru proba S5, ambele conținând pori mici, cu dimensiuni cuprinse între 50-100  $\mu\text{m}$ . Folosirea deșeurii de sticlă de geam conduce la obținerea unei structuri poroase neomogene, având o largă distribuție dimensională a porilor.





Fig. 3.89. Imagini microscopice (mărire 50x) ale sticlelor celulare obținute la 900°C, timp de 5 și respectiv 10 minute pentru probele:

- a. S7,
- b. S8,
- c. S9.

Setul de probe S7-S9, în care raportul deșeu de sticlă:SiC:cenușă a fost de 60:10:30, prezintă atât în urma tratamentului termic de spongiere efectuat la 900°C, timp de 5 minute, cât și după dublarea acestui timp un grad redus de sinterizare, ce conduce la o fragilitate mare a probelor. Imaginile microscopice ale acestora evidențiază o structură lipsită de pori, neomogenă și prezentând microfisuri, aceste probe neputând fi încadrate în grupul sticlelor celulare [277].

### 3.5.2.3. Caracteristicile de compactitate a probelor

Valorile caracteristicilor de compactitate măsurate pentru probele sintetizate sunt prezentate în tabelul 3.65 [138].

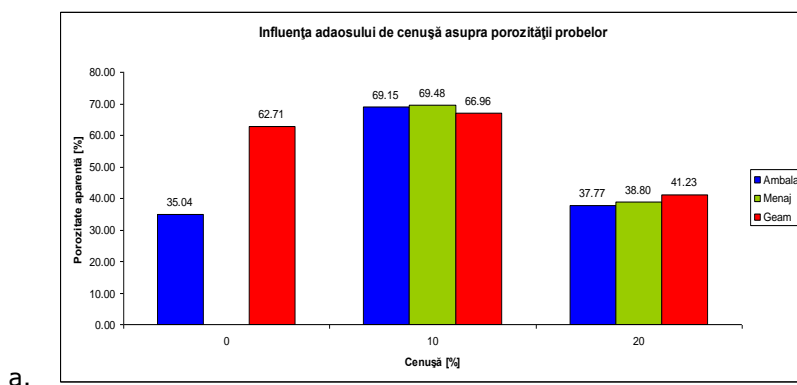
Tabelul 3.65. Caracteristicile de compactitate ale sticlelor celulare cu cenușă și SiC.

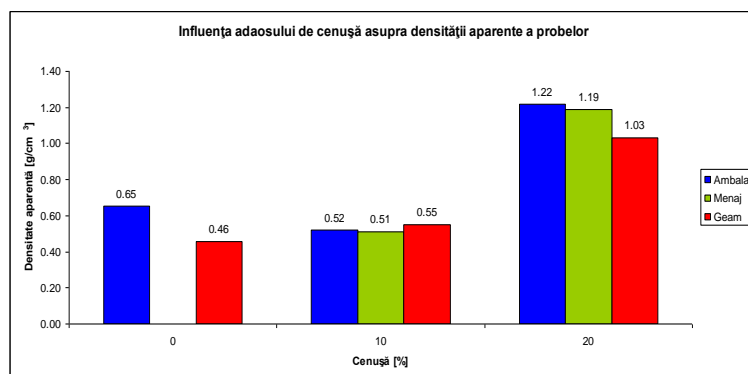
Proba	Caracteristici de compactitate			
	Porozitate aparentă [%]		Densitate aparentă [g/cm <sup>3</sup> ]	
	5 minute	10 minute	5 minute	10 minute
S1	53.31	69.15	0.73	0.52
S2	52.33	69.48	0.74	0.51
S3	50.10	66.96	0.78	0.55
S4	-	37.77	-	1.22
S5	-	38.80	-	1.19
S6	-	41.23	-	1.03

Probele S4-S6 obținute în urma unui tratament de spongierie de 5 minute, extrem de friabile și fără o structură poroasă, în urma absorbției de apă efectuată sub vid în scopul saturării porilor s-au pulverizat.

Dublarea timpului de tratament termic are ca rezultat o creștere între 15.8-17.1% a porozității, în condițiile în care, așa cum a fost pus în evidență prin microscopie, structura poroasă devine neomogenă, fiind alcătuită din pori cu dimensiuni foarte diferite.

Efectul cantității de cenușă înglobată în sticla celulară asupra caracteristicilor de compactitate ale acestora sunt ilustrate grafic în figura 3.90, folosind valorile porozității aparente și respectiv a densității aparente determinate anterior pentru sticlele A3 și G3 (tabelul 3.60), conținând doar deșeuri de sticlă și 10% SiC ca agent porogen.





b.  
Fig. 3.90. Influența cantității de cenușă asupra caracteristicilor de compactitate ale probelor obținute:  
a. porozitatea aparentă,  
b. densitatea aparentă.

Se observă un efect favorabil al adaosului de 10% cenușă în compoziția acestor probe, care duce la o creștere a porozității aparente și concomitent o scădere a densității aparente a probelor. Acest mod de comportare se datorează acțiunii porogene a cenușii datorate degajării de gaze rezultate prin arderea carbonului așa cum se observă pe curba ATD prezentată în figura 3.91, realizată folosind un aparat Netzsch-STA 449C TG/DTA în flux de aer uscat cu debitul 20 mL.min<sup>-1</sup> pentru viteza de încălzire de 10°C.min<sup>-1</sup>, folosind creuzet de platină.

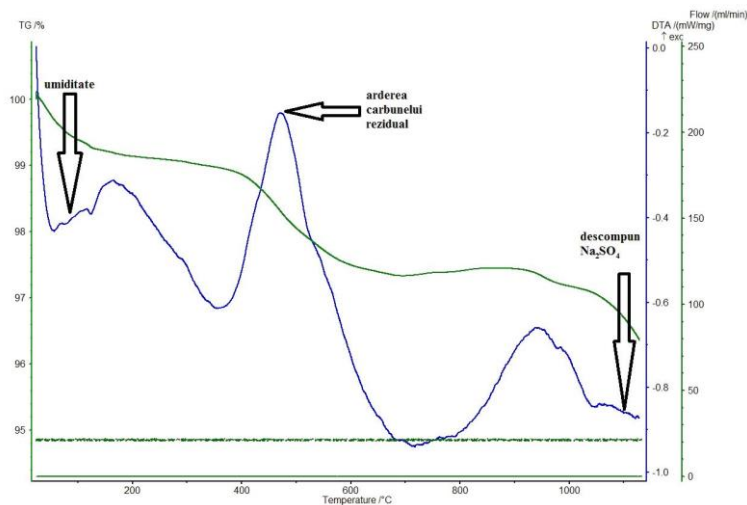


Fig. 3.91. Analiza termică a cenușii de tip fly ash utilizate.

Se disting trei procese termice pe domeniul de temperatură considerat. În prima etapă pe domeniul 20 - 110°C are loc eliminarea apei prezentă ca umiditate în cenușă. Cel de-al doilea proces termic este pus pe seama arderii carbonului rămas din procesul primar de combustie al cărbunelui. Acest proces este pus în evidență pe curba DTA de un efect exoterm în intervalul de temperatură de

## 202 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

450 - 650°C, cu pierderea de masă pe curba TG. Un ultim efect endoterm la temperatura de cca. 1100°C este pus pe seama descompunerii  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Reținerea gazelor generate prin arderea carbonului din compoziția cenușii în sticlă este posibilă întrucât aceasta este suficient de fluidă,  $T_g$  pentru cele trei sticle precursor utilizate fiind cuprins între 540°C și 580°C, așa cum este ilustrat în figura 3.92

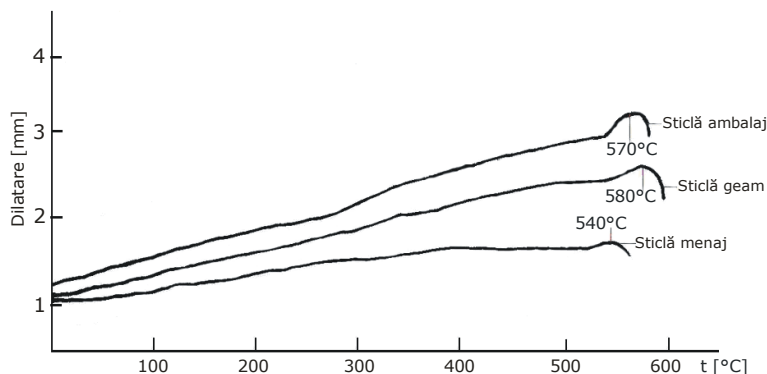


Fig. 3.92. Valorile  $T_g$  determinate din curbele dilatometrice pentru cele trei tipuri de deșeuri de sticlă utilizate.

Folosirea unei cantități mai ridicate de cenușă în probele S4-S6 a dus la o porozitate mai mică comparativ cu probele anterioare datorită unei retenții mai reduse a gazelor în probe, acestea conținând o cantitate de sticlă mai redusă comparativ cu probele S1-S3.

### 3.5.2.4. Stabilitatea hidrolitică a probelor

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate a fost determinată în conformitate cu standardul ISO 719-1985, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 3.66 [138]:

Tabelul 3.66 Cantitățile echivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$  extrase și clasele de stabilitate hidrolitică pentru sticlele celulare cu cenușă și SiC.

Proba	Pierderea de alcalii ( $\text{Na}_2\text{O}$ /gram sticlă) [ $\mu\text{g/g}$ ]		Clasa de stabilitate
	5 minute	10 minute	
S1	121	108	HGB3
S2	118	105	HGB3
S3	114	102	HGB3
S4	-	128	HGB3
S5	-	125	HGB3
S6	-	123	HGB3

Toate sticlele investigate aparțin clasei de stabilitate HGB3. În cazul setului de probe S1-S3, pentru un timp de tratament termic de spongierie de 5 minute, gradul mai redus de sinterizare duce la o încapsulare mai redusă a particulelor de cenușă și deci la o sensibilitate mai ridicată față de atacul agresiv al apei. Dublarea

timpului de tratament duce la o creștere a gradului de încapsulare a cenușii și consecutiv la o stabilitate hidrolitică superioară.

În cazul probelor S4-S6, valorile mai mari ale cantității de alcalii solubilizate se datorează cantității mai ridicate de cenușă din compoziție, care poate fi încapsulată mai greu de către sticlă, cenușa fiind mult mai sensibilă la agresiune chimică comparativ cu sticla.

Efectul cenușii asupra stabilității hidrolitice a sticlelor sintetizate este prezentat în figura 3.93, folosind datele determinate anterior pentru sticlele A3 și G3 (tabelul 3.61), conținând doar deșeuri de sticlă și 10% SiC ca agent porogen.

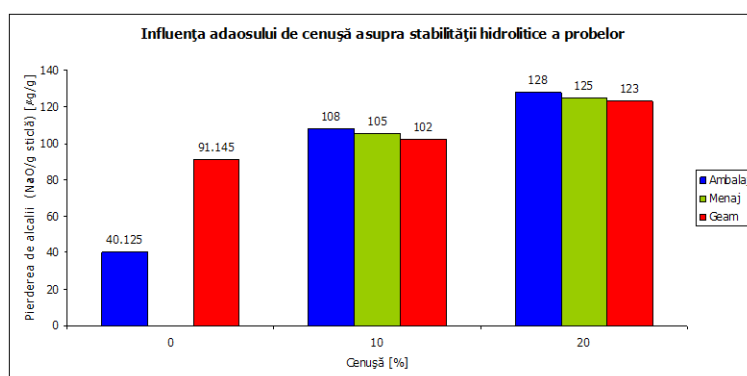


Fig. 3.93. Influența cantității de cenușă asupra stabilității hidrolitice a probelor obținute.

Introducerea cenușii are ca efect o creștere a pierderilor de alcalii față de probele martor fără cenușă datorită solubilizării acestora din particulele de cenușă rămase neîncapsulate în structura sticlei celulare.

### 3.5.2.5. Stabilitatea chimică a sticlelor

Rezistența sticlelor celulare obținute la atac chimic a fost determinată în conformitate cu American Extraction Procedure Toxicity Test [222], cantitățile solubilizate din ionii prezenți în structura sticlelor sintetizate la temperatura de 900°C timp de 10 minute fiind prezentate în tabelul 3.67 [138].

Tabelul 3.67. Solubilizarea principalilor ioni din sticlele celulare obținute

Proba	Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	
	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile
S1	0.011	0.014	SLD	SLD	0.031	0.032	SLD	SLD	SLD	SLD
S2	0.014	0.014	SLD	SLD	0.050	0.050	SLD	SLD	SLD	SLD
S3	0.012	0.012	SLD	SLD	0.045	0.050	0.015	0.015	SLD	SLD
S4	0.015	0.015	SLD	SLD	0.064	0.070	SLD	SLD	0.021	0.030
S5	0.016	0.017	0.012	0.013	0.074	0.089	SLD	SLD	0.022	0.025
S6	0.012	0.012	0.009	0.011	0.084	0.090	0.011	0.012	0.032	0.034

Pentru toate sticlele, valoarea solubilizării ionilor la ambele termene este sub 0,1%. Lipsa pierderilor de  $\text{Fe}^{3+}$  și valorile mai reduse pentru cantitățile de ioni de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  solubilizate din probele S1-S3 comparativ cu S4-S6 sugerează gradul mai bun de încapsulare a granulelor de cenușă în primul set de probe, confirmând faptul că raportul optim deșeu de sticlă:SiC:cenușă este de 80:10:10 (% gravimetrice).

Niciunul dintre ionii considerați periculoși și având stipulate limite maxime de solubilizare [275] nu a fost identificat în soluția de extracție, sticlele celulare sintetizate fiind astfel considerate inerte din punct de vedere al emisiilor în mediu.

### 3.5.2.6. Conductivitatea termică a sticlelor

Această proprietate descrie capacitatea unui material de a conduce căldura atunci când este supus unui gradient de temperatură. Ecuația care exprimă fluxul de căldură  $Q$  transferat prin conductivitate prin secțiunea transversală  $A$  perpendiculară pe direcția fluxului, în regim staționar, sub efectul gradientului de temperatură  $\frac{\partial T}{\partial t}$  se numește *legea Fourier*:

$$Q = -\lambda A \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.26)$$

unde  $\lambda$  reprezintă coeficientul de conductivitate termică (W/mK) [276].

Măsurarea conductivității termice a sticlelor celulare sintetizate a fost realizată folosind un analizor de conductivitate termică tip Tci C-Therm TH-LKM senzor cu reflexie a căldurii, rezultatele fiind prezentate în figura 3.94.

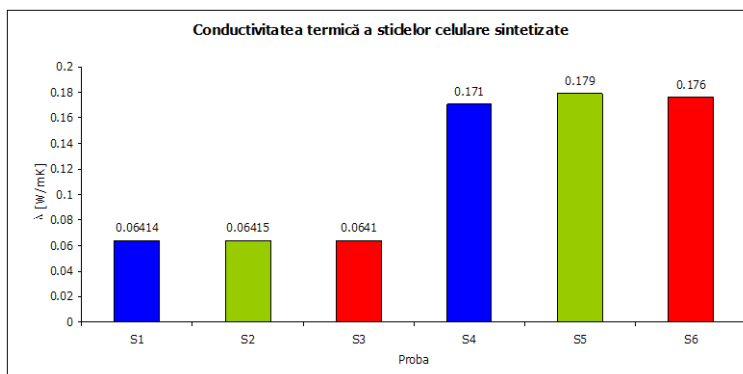


Fig. 3.94. Conductivitatea termică a probelor obținute la 900°C timp de 10 minute.

Toate sticlele pot fi clasificate în grupa materialelor izolatoare, având conductivitate termică mai mică decât 0.25 W/mK [274, 277]. Probele S1-S3, corespunzătoare raportului gravimetric deșeu de sticlă:SiC:cenușă 80:10:10, având conductivități termice mai mici sunt materiale izolatoare mai bune comparativ cu probele S4-S6, cu un conținut dublu de cenușă în compoziție, fiind comparabile cu sticlele celulare industriale [278].

Influența porozității asupra proprietăților de izolare termică pentru sticlele celulare studiate este prezentată în figura 3.95



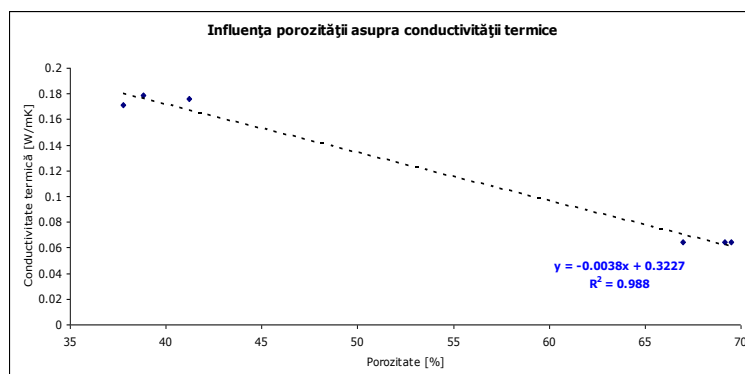


Fig. 3.95. Influența porozității asupra conductivității termice a probelor obținute.

Se observă o dependență cvasiliniară a conductivității termice de porozitatea probelor aceasta fiind cuprinsă între limitele date de cele două faze principale care alcătuiesc materialul poros: sticla ( $\lambda=0.75-1.45$  W/mK) și respectiv aerul ( $\lambda=0.023$  W/mK) [274].

### 3.5.2.7. Concluzii

Cenușa de tip fly ash poate fi valorificată, alături de deșeurile de sticlă de ambalaj, menaj și de geam, prezente în mod curent în deșeurile municipale, sub formă de sticlă celulară folosind ca agent porogen carbura de siliciu [138].

A fost studiată influența cantității de cenușă asupra modului de dezvoltare a sturcturii poroase în probele sintetizate la temperatura de spongierie de 900°C timp de 5 și respectiv 10 minute. Raportul optim deșeu de sticlă:SiC:cenușă a fost 80:10:10, pentru care după 5 minute de tratament termic s-a obținut o structură formată din pori mici ( $\sim 100$   $\mu\text{m}$ ), cu dimensiuni apropiate și uniform distribuiți în volumul sticlei. Dublarea timpului de tratament termic a dus la formarea unor pori mari prin coalescență, generând o structură poroasă neuniformă dimensional. Creșterea cantității de cenușă corespunzător raportului 70:10:20 a condus la formarea unor sticle celulare doar după 10 minute de tratament termic de spongierie. Structura poroasă a fost optimă din punct de vedere al dimensiunilor, distribuției dimensionale și respectiv distribuției în volumul probelor pentru cea în care s-a utilizat deșeu de sticlă de ambalaj. Substituirea suplimentară a deșeurilor de sticlă cu cenușă, în raport de 60:10:30 a dus la obținerea unor mase puțin vitrificate, foarte friabile și fără a prezenta structura poroasă caracteristică sticlelor celulare.

Au fost determinate caracteristicile de compactitate pentru probele sintetizate. Introducerea cenușii într-o cantitate de 10% duce la o creștere a porozității aparente și respectiv scăderea corespunzătoare a densității aparente față de probele fără cenușă la valori cuprinse între 66.96-69.48% și 0.51-0.55 g/cm<sup>3</sup>. Acest efect se datorează degajărilor de gaze formate în urma arderii carbonului rezidual prezent în compoziția cenușii. Dublarea cantității de cenușă duce la o scădere a porozității aparente la valori între 37.77-41.23%, respectiv o creștere a densității aparente la 1.03-1.22 g/cm<sup>3</sup> datorită retenției mai reduse a gazelor în probe, acestea conținând o cantitate de sticlă mai redusă.

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor celulare obținute, permite încadrarea acestora în clasa de stabilitate HGB3. Creșterea duratei tratamentului termic de spongierie are un efect favorabil asupra acesteia datorită creșterii gradului de încapsulare a granulelor de cenușă, mai sensibilă la agresiune chimică, în sticlă. Creșterea cantității de cenușă folosită în detrimentul deșeurilor de sticlă duce la scăderea stabilității hidrolitice a probelor prin scăderea gradului de încapsulare.

Stabilitatea chimică a sticlelor a fost măsurată la termenele de 14 și 28 zile. Extracția ionică prin solubilizare a fost mai mică decât 0,1% pentru ionii de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și respectiv  $\text{Fe}^{3+}$ , nefiind pusă în evidență prezența altor ioni, potențial periculoși pentru mediu. Scăderea gradului de inertizare prin încapsulare a cenușii odată cu dublarea cantității în care aceasta e folosită a fost confirmată și prin prezența unor cantități măsurabile de  $\text{Fe}^{3+}$  doar în probele corespunzătoare raportului gravimetric deșeu de sticlă:SiC:cenușă de 70:10:20.

A fost măsurată conductivitatea termică a sticlelor celulare sintetizate, ca o caracteristică esențială a caracterului izolator termic. Comportarea izolatoare a acestor materiale depinde liniar de porozitatea acestora, valorile conductivității termice fiind de 0.064 W/mK pentru sticlele corespunzătoare raportului gravimetric deșeu de sticlă:SiC:cenușă de 80:10:10 a căror porozitate este cuprinsă între 66.96-69.48% și respectiv 0.179 W/mK pentru sticlele cu raportul 70:10:20 având porozități între 37.77-41.23%.

Rezultatele obținute confirmă viabilitatea soluției propuse pentru valorificarea cenușii de tip fly ash și a deșeurilor de sticlă de ambalaj, menaj și geam pentru obținerea de sticle celulare cu densitate medie, având bune rezistențe chimice și proprietăți izolatoare comparabile cu sticlele celulare industriale [138].

### 3.5.3. Sticle celulare obținute din deșeuri de sticlă și gips

Având în vedere confirmarea posibilității obținerii unor sticle celulare cu bune proprietăți izolatoare plecând de la deșeuri de sticlă prezente în mod constant în deșeurile municipale, în continuare a fost studiată posibilitatea înlocuirii SiC ca agent de spongierie cu o alternativă mai ieftină, gipsul ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) provenit din matrițele ceramice de turnare uzate [281]. Acesta este prezent ca fază unică cristalină în materialul matriței, așa cum rezultă din spectrul de difracție RX prezentat în figura 3.96.

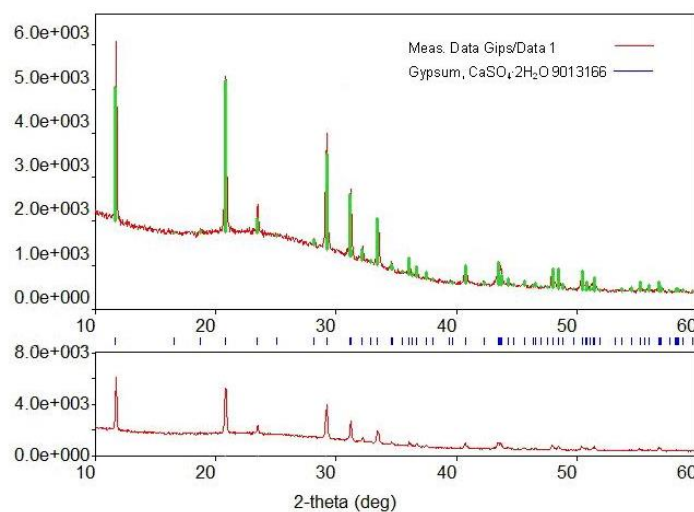


Fig. 3.96. Spectrul de difracție RX pentru deșeul de gips folosit ca agent de spongierie-

Deșeul de gips a fost măcinat, fracțiunea sub 0.1 mm fiind folosită alături de deșeurile de sticlă de geam și ambalaj, a căror compoziție oxidică este prezentată în tabelul 3.21.

#### 3.5.3.1. Rețete de obținere

Rețetele de obținere a sticlelor spongioase sintetizate sunt prezentate în tabelul 3.68.

Tabelul 3.68. Compoziția sticlelor spongioase sintetizate [%]

Proba	Geam	Ambalaj	Deșeu sticlă [%]	Deșeu gips [%]
	1.1	2.1	96.97	3.03
1.2	2.2	94.12	5.88	
1.3	2.3	91.43	8.57	
1.4	2.4	88.89	11.11	
1.5	2.5	84.21	15.79	

Cilindrii obținuți într-un mod similar celui prezentat în capitolul 3.5.1.1 au fost supuși unui tratament termic de spongierie într-un domeniu de temperatură cuprins între 800-950°C timp de 10 minute. Răcirea s-a realizat rapid ( $> 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de la temperatura de spongierie la 600°C pentru a conserva structura poroasă formată și apoi lent ( $\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) pe intervalul 600°C-400°C pentru eliminarea tensiunilor din pereții porilor, în final, probele fiind lăsate să se răcească liber până la temperatura camerei.

Secțiuni prin probele obținute în urma tratamentului la temperaturile de 800°C, 850°C, 900°C și respectiv 950°C sunt prezentate în figurile 3.97 și 3.98 pentru probele 1.1 și 2.1.

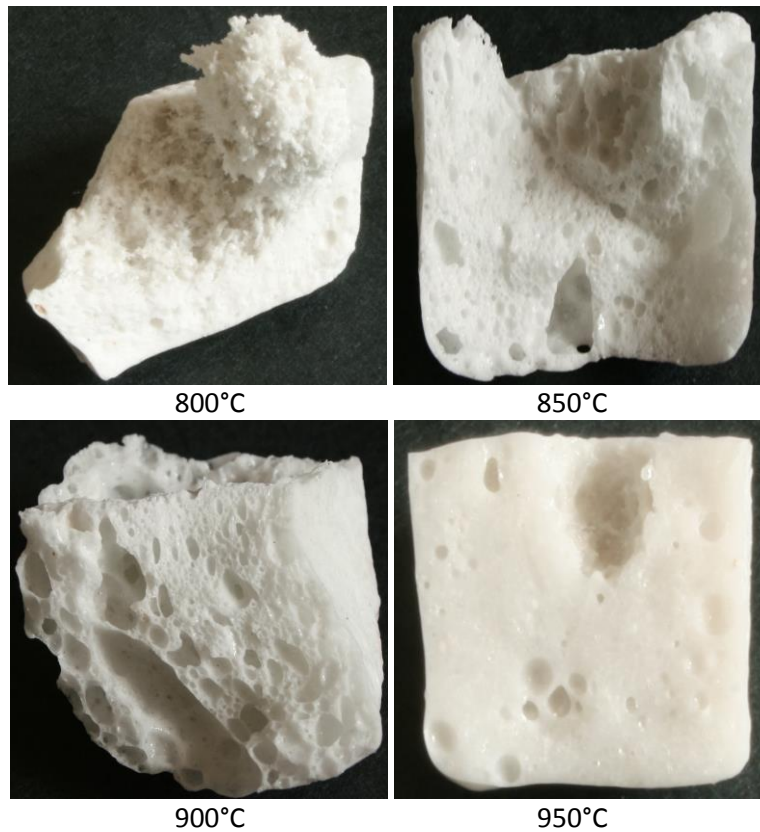


Fig. 3.97. Secțiuni transversală prin proba 1.1, supusă tratamentului de spongierie timp de 10 minute la 800°C, 850°C, 900°C și respectiv 950°C.

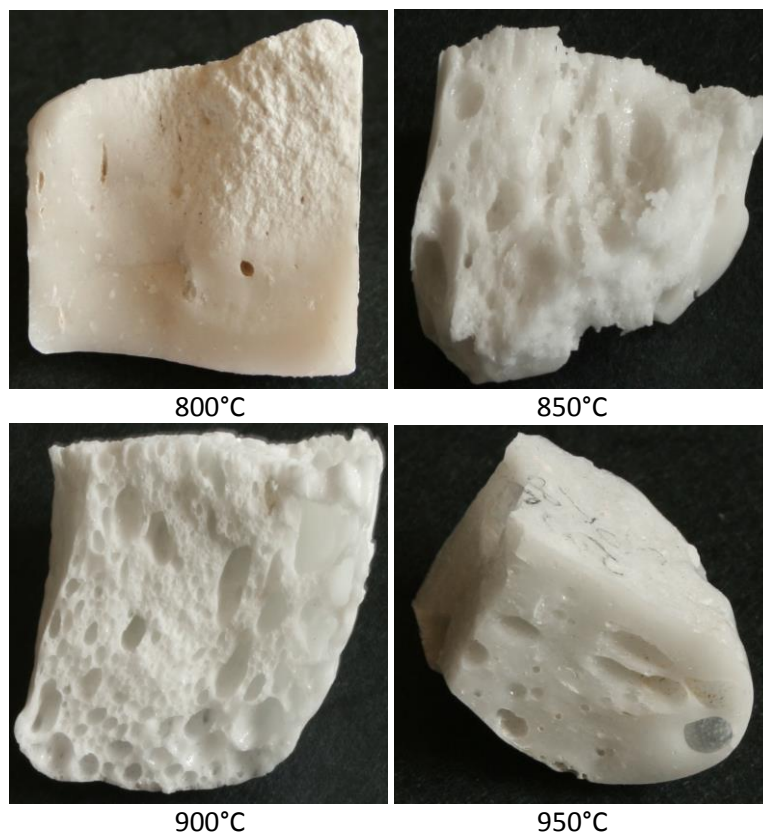


Fig. 3.98. Secțiune transversală prin proba 1.2, supusă tratamentului de spongierie timp de 10 minute la 800°C, 850°C, 900°C și respectiv 950°C.

Se observă o comportare similară a probelor obținute plecând de la cele două deșeuri de sticlă, structura poroasă începând să se dezvolte de la 850°C. Aspectul vizual al probelor sugerează o temperatură optimă de spongierie de 900°C, peste această valoare, topiturii de sticlă mai fluidă umple porii ceea ce duce la un colaps al structurii poroase. Ca urmare, temperatura optimă de spongierie pentru aceste sticle va fi considerată 900°C [281].

### 3.5.3.2. Analiza microscopică

Forma, dimensiunea și distribuția porilor în probele supuse spongierii la temperatura de 900°C au fost analizate prin microscopie optică în lumină reflectată, rezultatele obținute fiind ilustrate în figurile 3.99-3.100 [279].

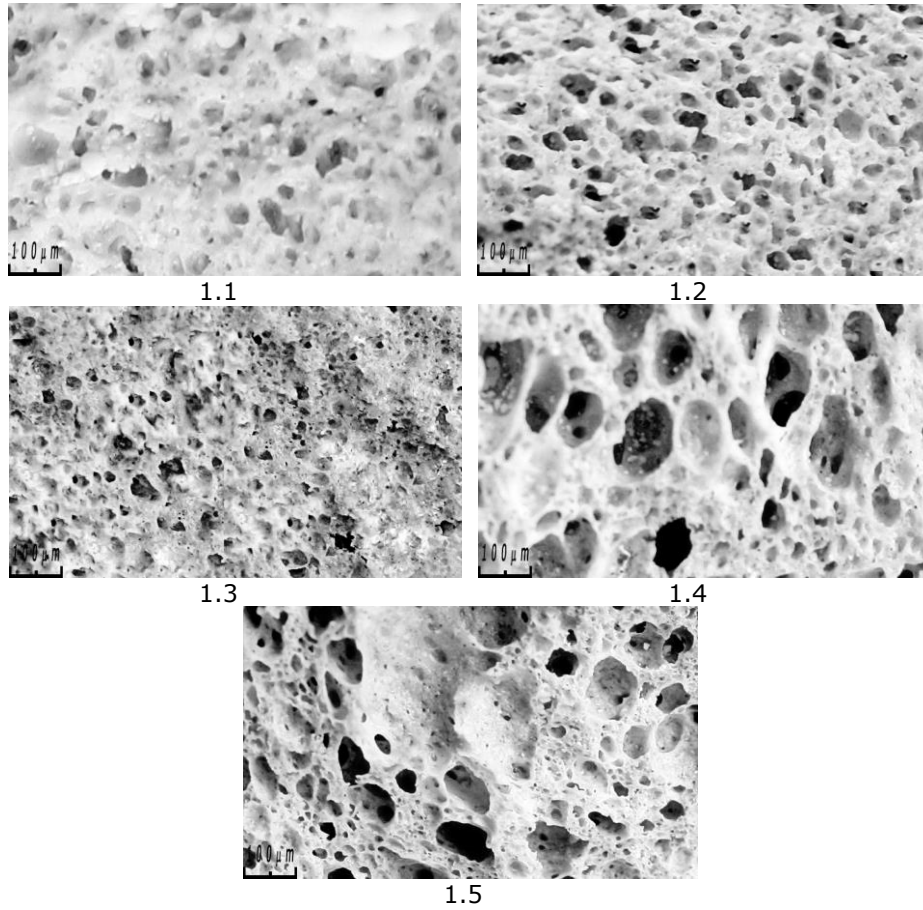
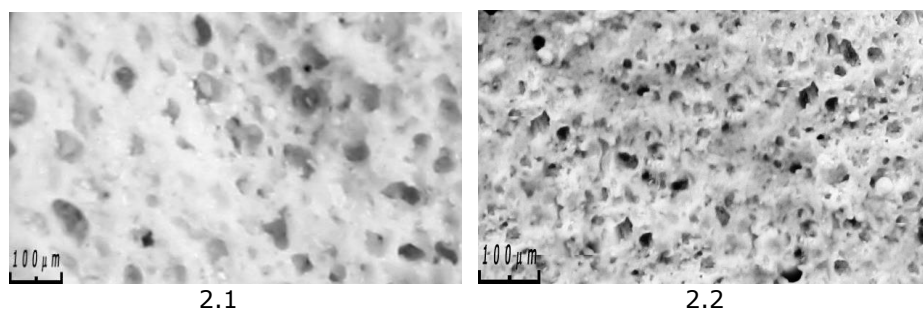


Fig. 3.99. Imagini microscopice (mărire 50x) ale probelor obținute plecând de la deșeu de sticlă de geam.





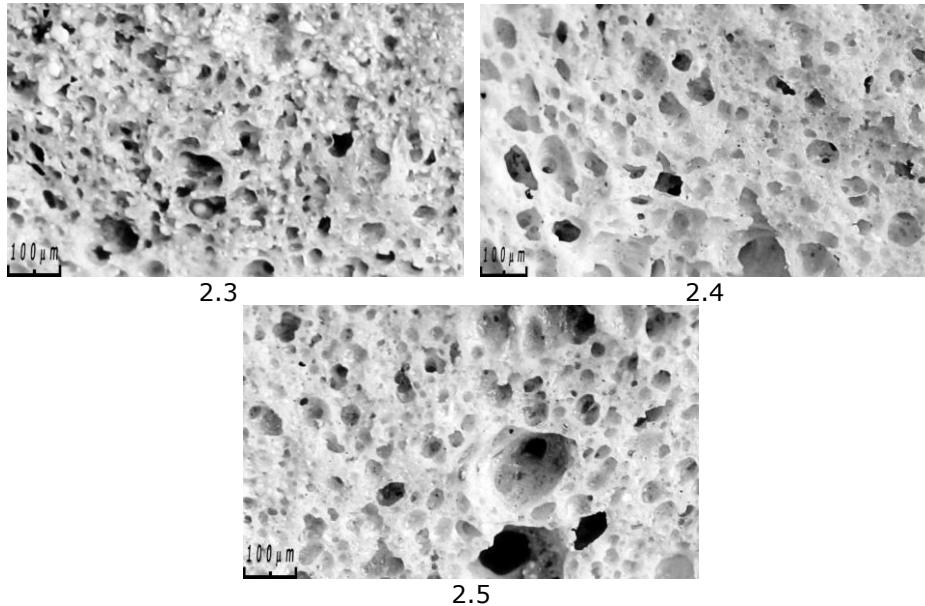


Fig. 3.100. Imagini microscopice (mărire 50x) ale probelor obținute plecând de la deșeu de sticlă de ambalaj.

Imaginile microscopice pun în evidență efectul adaosului de agent porogen asupra structurii poroase dezvoltate în probe. Aceasta se dezvoltă încă începând de la un adaos de 3.03% deșeu de gips, însă are un caracter neuniform. Probele 1.2 și 2.2, în care s-a utilizat 5.88% gips este alcătuită din pori mici (între 50-100 $\mu\text{m}$  în cazul sticlei de geam și  $\sim 100\ \mu\text{m}$  pentru sticla de ambalaj), cu dimensiuni apropiate și relativ uniform distribuiți în volumul probei. Depășirea acestei concentrații de agent porogen duce la coalescența porilor mici cu formarea unor pori cu dimensiuni peste 100  $\mu\text{m}$ , având o distribuție dimensională largă în probă, efectul intensificându-se cu creșterea adaosului de gips.

### 3.5.3.3. Caracteristicile de compactitate a probelor

Efectul temperaturii de spongierie asupra indicilor de compactitate ale probelor studiate este prezentat grafic, pentru cazul probelor 1.1 și 2.1 în figura 3.101.

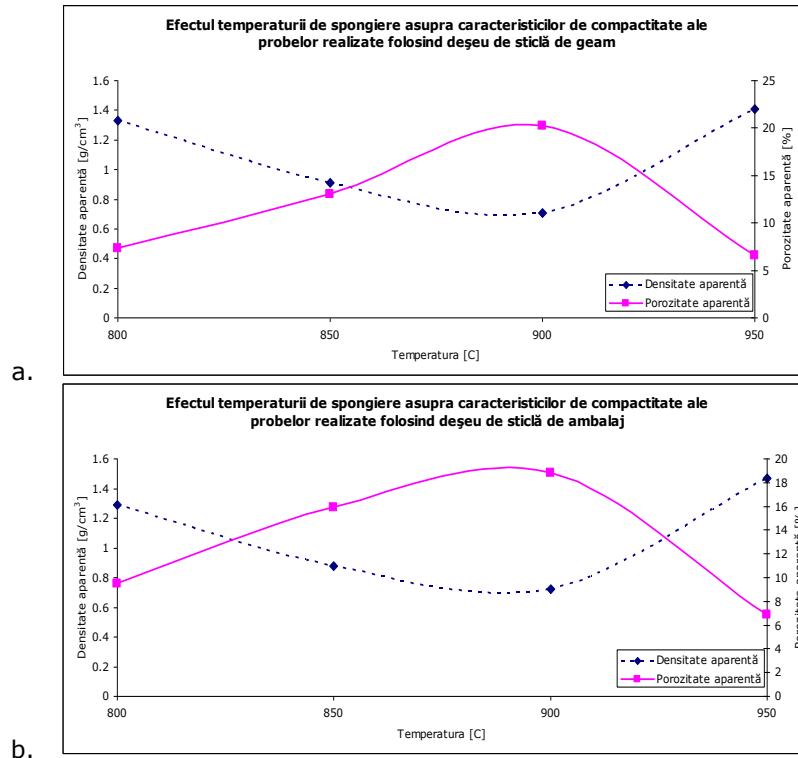


Fig. 3.101. Influența temperaturii de spongierie asupra caracteristicilor de compactitate ale probelor obținute folosind deșeuri de:  
 a. sticlă de geam,  
 b. sticlă de ambalaj.

Rezultatele obținute confirmă alegerea temperaturii de 900°C ca fiind optimă din punct de vedere al caracteristicilor de compactitate a sticlelor celulare sintetizate.

Valorile porozității aparente și a densității aparente, măsurate pentru probele 1.1-1.5 și respectiv 2.1-2.5, în condițiile prezentate în capitolul 3.5.1.3, sunt prezentate în tabelul 3.69.

Tabelul 3.69. Caracteristicile de compactitate ale sticlelor celulare sintetizate.

Probă	Caracteristici de compactitate	
	Porozitate aparentă [%]	Densitate aparentă [g/cm <sup>3</sup> ]
1.1	20.19	0.71
1.2	54.54	0.47
1.3	53.13	0.49
1.4	44.54	0.56
1.5	38.53	0.61
2.1	18.77	0.72
2.2	51.75	0.51
2.3	49.97	0.54
2.4	35.63	0.59
2.5	22.77	0.68



Dependența acestor caracteristici de cantitatea de agent porogen utilizată este ilustrată grafic în figura 3.102.

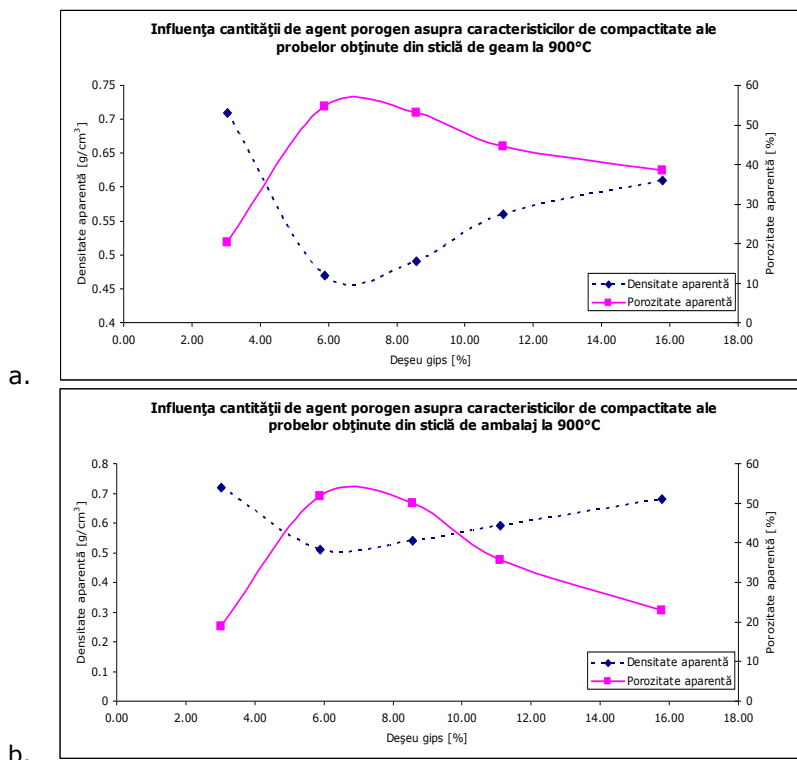


Fig. 3.102. Influența cantității de agent porogen asupra caracteristicilor de compactitate ale probelor obținute folosind deșeuri de:

- a. sticlă de geam,
- b. sticlă de ambalaj.

Probele obținute atât plecând de la deșeurile de sticlă de geam cât și de la cele de sticlă de ambalaj prezintă o evoluție similară a dependenței indicilor de compactitate de cantitatea de deșeu de gips folosit ca agent porogen. Concentrația optimă a acestuia este de 5.88%, pentru care porozitatea aparentă este de 53.13% la utilizarea sticlei de geam și respectiv 51.75% pentru cea de ambalaj [281]. Depășirea acestei concentrații a agentului porogen duce la scăderea porozității aparente și creșterea în consecință a densității aparente a probelor, fapt datorat fenomenului de licuație a porilor mici cu formarea unui număr mai redus de pori mari având o grosime a pereților mai mare [273].

#### 3.5.3.4. Stabilitatea hidrolitică a probelor

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate a fost determinată în conformitate cu standardul ISO 719-1985, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 3.70:

## 214 Studii experimentale privind imobilizarea unor deșeuri în matrici vitroase - 3

Tabelul 3.70. Cantitățile echivalente de Na<sub>2</sub>O extrase și clasele de stabilitate hidrolitică pentru probele sintetizate.

Probă	Pierdere de alcalii (Na <sub>2</sub> O/gram sticlă) [μg/g]	Clasa de stabilitate
1.1	36.165	HGB2
1.2	117.442	HGB3
1.3	116.825	HGB3
1.4	88.232	HGB3
1.5	69.125	HGB3
2.1	28.443	HGB1
2.2	105.216	HGB3
2.3	96.455	HGB3
2.4	64.859	HGB3
2.5	36.128	HGB2

Sticlele celulare obținute aparțin claselor de stabilitate HGB1-HGB3 [281].

Valorile obținute pot fi explicate ținând cont de porozitatea probelor care, prin mărirea suprafeței expuse agresiunii chimice, duce la creșteri ale extracției prin solubilizare a alcaliilor din probe, această dependență fiind ilustrată în figura 3.103.

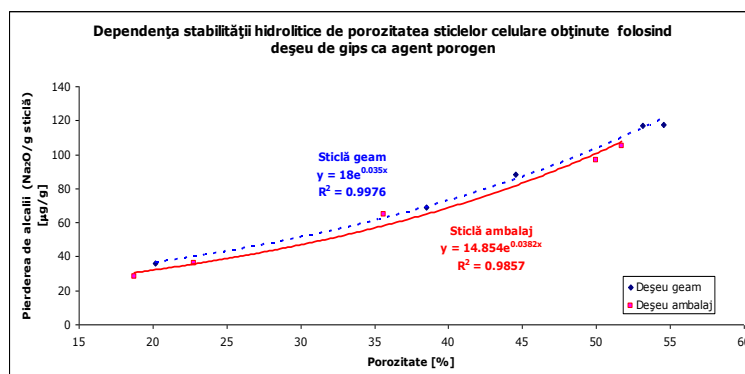


Fig. 3.103. Influența porozității asupra stabilității hidrolitice a probelor obținute.

Modul exponențial de creștere a solubilizării ionilor alcalini odată cu creșterea porozității acestor sticle celulare confirmă efectul preponderent al măririi suprafeței de atac asupra scăderii stabilității hidrolitice, față de efectul scăderii cantității de Na<sub>2</sub>O din sticle odată cu substituirea deșeului de sticlă cu cel de gips.

### 3.5.3.5. Stabilitatea chimică a sticlelor

Rezistența sticlelor celulare obținute la atac chimic a fost determinată în mod similar celor prezentate în capitolul 3.5.1.5. În tabelul 3.71 sunt prezentate cantitățile solubilizate din principalii ioni prezenți în structura sticlelor sintetizate.

Tabelul 3.71. Solubilizarea principalilor ioni din sticlele celulare obținute [%].

Proba	Na <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	
	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile	14 zile	28 zile
1.1	0.141	0.142	0.266	0.268	SLD	0.011
1.2	0.220	0.222	0.335	0.337	SLD	0.015
1.3	0.219	0.220	0.340	0.356	SLD	0.014
1.4	0.184	0.185	0.468	0.478	SLD	0.014
1.5	0.165	0.167	0.694	0.701	SLD	0.013
2.1	0.111	0.121	0.229	0.242	SLD	SLD
2.2	0.215	0.219	0.347	0.349	SLD	SLD
2.3	0.197	0.199	0.352	0.388	SLD	SLD
2.4	0.169	0.170	0.488	0.516	SLD	SLD
2.5	0.143	0.144	0.701	0.734	SLD	SLD

Nu au fost înregistrate pierderi prin solubilizare pentru ionii de K<sup>+</sup> și Fe<sup>3+</sup> sau a altor ioni cu potențial toxic față de mediu după termenul de 28 de zile [279].

Solubilizarea principalilor doi ioni Na<sup>+</sup> și respectiv Ca<sup>2+</sup> se petrece după două mecanisme diferite. În cazul ionului alcalin, pierderile prin solubilizare sunt prezentate în figura 3.104.

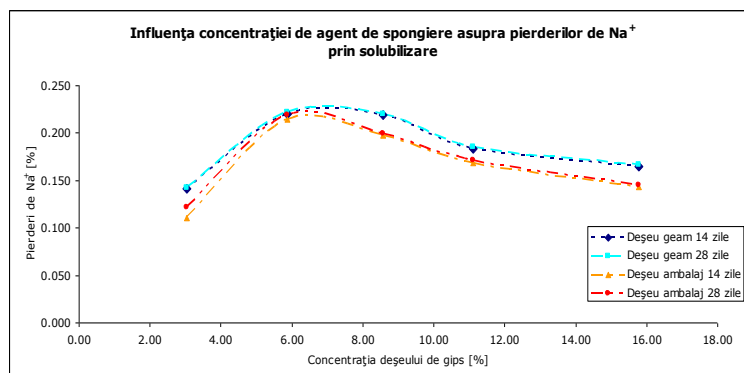


Fig. 3.104. Influența cantității de agent porogen asupra pierderilor de Na<sup>+</sup> prin solubilizare din probele obținute.

Acest mod de evoluție, în acord cu evoluția porozității probelor în funcție de cantitatea de agent porifer (figura 3.105), confirmă influența preponderentă a porozității asupra cantității de ioni de Na<sup>+</sup> solubiliizați.

În cazul pierderilor de ioni Ca<sup>2+</sup> prin solubilizare, dependența de cantitatea de agent de spongiere utilizată este prezentată în figura 3.105.

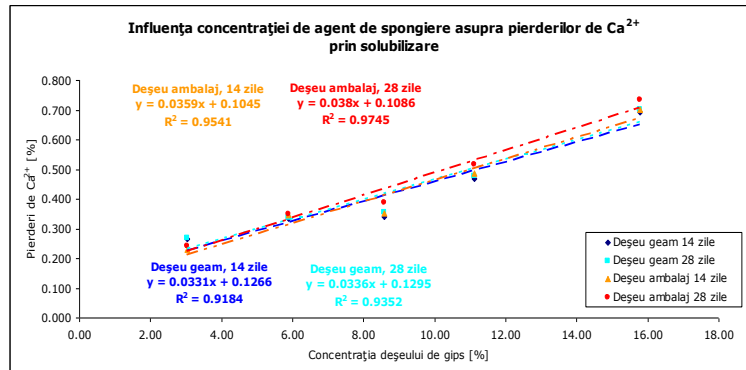


Fig. 3.105. Influența cantității de agent porogen asupra pierderilor de  $\text{Ca}^{2+}$  prin solubilizare din probele obținute.

În acest caz se observă o dependență cvasiliniară ( $R^2$  fiind cuprins între 0.918-0.974) a pierderilor prin solubilizare de  $\text{Ca}^{2+}$  din sticlă de concentrația deșeurii de gips, ceea ce sugerează influența preponderentă a agentului porifer folosit, gipsul fiind principalul vector de introducere a  $\text{Ca}^{2+}$  în sticlele celulare sintetizate. Ionii de calciu introduși cu deșeurile de sticlă, legați direct în matricea vitroasă sunt mai puțin expuși atacului chimic.

Pentru ambele grupuri de sticle spongioase, 1.1-1.5 și 2.1-2.5, se observă apariția fenomenului de pasivizare superficială a sticlelor, pierderile ionice după 14 și respectiv 28 de zile având valori apropiate [281].

### 3.5.3.6. Conductivitatea termică a sticlelor

Măsurarea conductivității termice a sticlelor celulare sintetizate a fost efectuată în aceleași condiții cu cele prezentate anterior în capitolul 3.5.2.6, rezultatele fiind prezentate în figura 3.106.

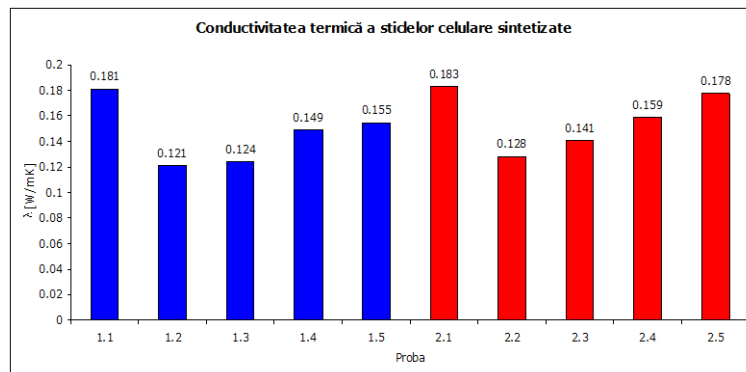


Fig. 3.106. Conductivitatea termică a probelor obținute.

Toate sticlele pot fi clasificate în grupa materialelor izolatoare, având conductivitate termică mai mică decât 0.25 W/mK [274, 277].

Influența porozității asupra proprietăților de izolare termică pentru sticlele celulare studiate este prezentată în figura 3.107.

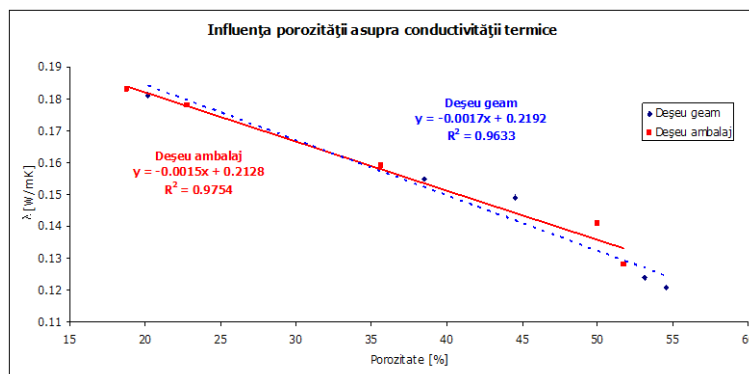


Fig. 3.107. Influența porozității asupra conductivității termice a probelor obținute.

Pentru ambele tipuri de deșeuri de sticlă utilizate se observă o dependență cvasiliniară ( $R^2$  variind între 0.963-0.975) a conductivității termice de porozitatea probelor aceasta fiind cuprinsă între limitele date de cele două faze principale care alcătuiesc materialul poros: sticla ( $\lambda=0.75-1.45$  W/mK) și respectiv aerul ( $\lambda=0.023$  W/mK) [274].

### 3.5.3.7. Concluzii

Pentru realizarea sticlelor celulare studiate s-a plecat de la deșeurile de sticlă de ambalaj și de geam, considerate preponderente ca și pondere în cadrul deșeurilor de sticlă municipale și industriale. Ca agent de spongierie a fost studiată posibilitatea utilizării deșeurii de gips provenit din matrițele ceramice de turnare uzate ca înlocuitor al SiC. Raportul între deșeurile de sticlă și agentul porogen au fost cuprinse între 96.67:3.33 și 84.21:15.79 [281].

A fost urmărit efectul temperaturii la care s-a efectuat tratamentul de spongierie și al cantității de agent porogen introdusă asupra structurii poroase a sticlelor celulare obținute. Coroborând informațiile vizuale cu cele date de indicii de compactitate pentru probele supuse spongierii la 800°C, 850°C, 900°C și respectiv 950°C a fost stabilită ca optimă temperatura de 900°C, în condițiile unui tratament cu durată de 10 minute.

Forma, dimensiunea și distribuția porilor în probele supuse spongierii au fost analizate prin microscopie optică în lumină reflectată, imaginile microscopice punând în evidență efectul adaosului de agent porogen asupra structurii poroase dezvoltate în probe. Probele 1.2 și 2.2, în care s-a utilizat 5.88% gips, prezintă structura optimă, alcătuită din pori mici (între 50-100 $\mu$ m în cazul sticlei de geam și  $\sim$ 100  $\mu$ m pentru sticla de ambalaj), cu dimensiuni apropiate și relativ uniform distribuiți în volumul probei. Depășirea acestei concentrații de agent porogen duce la coalescența porilor mici cu formarea unor pori cu dimensiuni peste 100  $\mu$ m, având o distribuție dimensională largă în probă, efectul intensificându-se cu creșterea adaosului de gips.

Valorile indicilor de compactitate pentru probele studiate variază între 0.47-0.71 g/cm<sup>3</sup> în cazul densității aparente a sticlei de geam și 0.51-0.72 g/cm<sup>3</sup> pentru sticla de ambalaj, porozitățile aparente corespunzătoare fiind cuprinse între 20.19-54.54% pentru sticla de geam și respectiv între 18.77-51.75% pentru cea de ambalaj. Probele obținute plecând de la ambele tipuri de deșeuri prezintă o evoluție similară a dependenței indicilor de compactitate de cantitatea de deșeu de gips folosit ca agent porogen, concentrația optimă a acestuia fiind de 5.88%, pentru care porozitatea aparentă este de 53.13% la utilizarea sticlei de geam și respectiv 51.75% pentru cea de ambalaj. Depășirea acestei concentrații a agentului porogen duce la scăderea porozității aparente și creșterea în consecință a densității aparente a probelor, fapt datorat fenomenului de coalescență a porilor mici cu formarea unui număr mai redus de pori mari având o grosime a pereților mai mare [279].

Stabilitatea hidrolitică a sticlelor celulare sintetizate variază între 28.443-116.825 μg alcalii/g sticlă, ceea ce corespunde încadrării în clasele de stabilitate HGB1-HGB3. Valorile obținute se explică ținând cont de porozitatea probelor care, prin mărirea suprafeței expuse agresiunii chimice, duce la scăderea stabilității acestora la atacul chimic al apei în condițiile impuse de standardul ISO 719-1985.

Rezistența sticlelor celulare obținute la atac chimic a fost determinată în conformitate cu American Extraction Procedure Toxicity Test. Nu au fost înregistrate pierderi prin solubilizare pentru nici un ion potențial toxic față de mediu după termenul de 28 de zile. Solubilizarea principalilor doi ioni Na<sup>+</sup> și respectiv Ca<sup>2+</sup> se petrece după două mecanisme diferite, primul fiind dependent de suprafața sticlei expusă atacului chimic în timp ce solubilizarea ionului alcalino-pământos este influențată de cantitatea de gips utilizată ca agent porogen, acesta fiind vectorul principal de introducere a Ca<sup>2+</sup> în sticla spongioasă.

Conductivitatea termică a sticlelor celulare sintetizate, cuprinsă între 0.121-0.183 W/mK, permite includerea lor în grupul materialelor izolatoare. Aceasta scade liniar cu creșterea porozității probelor, valorile cele mai joase fiind înregistrate pentru sticlele corespunzătoare unui raport gravimetric deșeu sticlă: deșeu gips de 94.12:5.88 [281].

Rezultatele obținute confirmă viabilitatea soluției propuse pentru valorificarea deșeurilor de gips provenite de la matricele ceramice de turnare uzate și a deșeurilor de sticlă de ambalaj, geam pentru obținerea de sticle celulare cu densitate medie, având bune rezistențe chimice și proprietăți izolatoare comparabile cu sticlele celulare industriale [279].

## 4. CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat propune o serie de soluții noi de imobilizare a unor deșeuri industriale în matrici vitroase, în condiții economic avantajoase, cu obținerea unor produse din sticlă masivă, glazuri ceramice și sticlă celulară termo și fonoizolantă.

Unul din principalele deșeuri abordate a fost cenușa de tip fly ash provenită din industria termoelectrică. Mai mult, cenușa studiată a fost utilizată în prealabil ca material adsorbant pentru îndepărtarea unor ioni ai metalelor grele din apele reziduale. Alternativa imobilizării prin vitrificare soluționează problemele ridicate de ecologizarea acestor cenuși care, datorită ionilor adsorbiți au un caracter periculos pentru mediul înconjurător.

Partea de documentare a tezei urmărește asigurarea premizelor științifice privind structura și compoziția matricilor vitroase (capitolul 1), respectiv situația actuală, prognoza privind generarea deșeurilor și valorificarea/inertizarea acestora, astfel încât studiile experimentale să poată fi rațional concepute și conduse (capitolul 2).

Studiile experimentale efectuate în cadrul tezei parcurg cinci etape distincte:

Capitolul 3.1 cuprinde un studiu sistematic privind domeniul compozițional și condițiile optime de vitrificare a cenușii. Aceasta provine dintr-o procesare anterioară în scopul extracției parțiale a ionilor de  $Fe^{3+}$  și  $Al^{3+}$  în vederea obținerii unor coagulanți pentru tratarea apelor. Plecând de la ideea de a oferi soluții de imobilizare în condiții economic favorabile, alături de cenușă au fost utilizate materii prime fondante: carbonat de sodiu, acid boric și borax.

Capitolul 3.2 abordează posibilitatea folosirii concomitente, alături de cenușă a unor deșeuri de sticlă prezente în mod curent în cadrul deșeurilor industriale și municipale: sticla de geam, de ambalaj și de menaj, introduse cu scopul de a îmbunătăți rezistențele chimice și capacitatea de reținere a ionilor  $Cr^{6+}$  adsorbiți pe cenușă. A fost realizat un studiu comparativ al influenței tipului de deșeu de sticlă și respectiv a tipului de fondant utilizat asupra proprietăților sticlelor obținute.

Capitolul 3.3 cuprinde rezultatele obținute în imobilizarea unei cenuși de termocentrală de tip fly ash utilizată în prealabil pentru reținerea ionilor  $Pb^{2+}$  din soluții reziduale la obținerea unor sticle plecând de la deșeuri de sticlă uzuale (geam, ambalaj și menaj).

Capitolul 3.4 prezintă o alternativă nouă de obținere a unor glazuri aventurin cu  $Fe_2O_3$  plecând de la nămolul provenit din faza de deferizare din procesul de potabilizare a apelor subterane, vitrificat alături de deșeuri de sticlă de tub cinescop (partea conică și cea frontală).

Capitolul 3.5 ilustrează posibilitatea obținerii unor sticle celulare folosind deșeuri de sticlă de ambalaj, geam, con și ecran CRT, pe baza unui studiu comparativ al efectului porogen al unui agent de spongiere clasic – SiC și respectiv al unui deșeu de gips provenit de la matrițele de turnare uzate din industria ceramică, asupra rezistențelor chimice și a proprietăților termoizolante a sticlelor obținute.

Din studiul realizat rezultă următoarele concluzii:

### **Sticle din cenușă de termocentrală**

- Cenușa de tip fly ash, supusă unui tratament prealabil cu acid sulfuric cu scopul extracției parțiale a ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Al}^{3+}$  folosiți ca și coagulanți, poate fi încapsulată prin vitrificare folosind adaosuri cu efect fondant: carbonat de sodiu, acid boric și borax. Efectul cel mai favorabil asupra condițiilor de elaborare a sticlelor se înregistrează în cazul boraxului datorită introducerii simultane a doi oxizi cu efect fondant:  $\text{Na}_2\text{O}$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$ .
- Stabilitatea hidrolitică a sticlelor în care s-a utilizat boraxul și respectiv acidul boric corespunde claselor de stabilitate HGB 3, și HGB 4. Aceleași clase de stabilitate HGB4 îi aparțin sticlele obținute folosind carbonatul de sodiu ca fondant. În toate cazurile, dublarea proporției de cenușă, prin creșterea cantității de  $\text{SiO}_2$  și deci a coeziunii rețelei vitroase, duce la scăderea sensibilității sticlelor față de agresivitatea apei.
- Stabilitatea chimică a sticlelor depinde de compoziția acestora și de gradul de coeziune al matricii vitroase, fapt confirmat prin dependențele cvasiliniare între rata de solubilizare și densitatea probelor. Acestea sunt mai sensibile la atacul bazic comparativ cu cel al mediilor acid și neutru, stabilitatea chimică fiind influențată de raportul între cei doi oxizi formatori:  $\text{SiO}_2$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  și de cantitatea de oxizi alcalini prezenți în compoziția sticlei.
- Principalul avantaj al soluției propuse de vitrificare a cenușilor rezultate în urma procesării prealabile pentru extracția parțială a  $\text{Al}^{3+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  în scopul obținerii unor coagulanți pentru tratarea apelor, este legat de evitarea problemelor aferente reîntoarcerii acestora în halde după tratarea cu acid sulfuric.

### **Imobilizarea prin vitrefiere a cromului din cenușa de termocentrală**

- Cenușa de tip fly ash folosită în prealabil în procesul de îndepărtare a  $\text{Cr}^{6+}$  dintr-o soluție reziduală sintetică poate fi inertizată prin vitrificare alături de deșeuri de sticlă de geam, ambalaj și menaj și respectiv sodă, acid boric sau borax ca agenți fondanți. Deși au o influență negativă asupra stabilității chimice a sticlelor, ei sunt necesari în condițiile în care se impune vitrificarea cenușii în condiții cât mai avantajoase din punct de vedere energetic. Limitele domeniului de obținere a unor sticle eficiente economic sunt cuprinse între rapoartele masice deșeu de sticlă:fondant:cenușă 1.5:0.5:1 și 1:0.5:1.5.
- Densitatea sticlelor depinde de tipul de fondant utilizat, de raportul deșeu de sticlă:fondant:cenușă și mai puțin de tipul de deșeu de sticlă folosit, Cele mai ridicate valori, cuprinse între 2.305-2.555 g/cm<sup>3</sup>, se înregistrează la un raport deșeu de sticlă:fondant:cenușă de 1.5:0.5:1, corespunzând cantității maxime de  $\text{SiO}_2$  din sticlă și deci gradului maxim de coeziune al rețelei vitroase.
- Stabilitatea hidrolitică a probelor, determinată conform ISO 719-1985, depinde de compoziția acestora, sticlele aparținând clasei de stabilitate HGB1 în cazul utilizării acidul boric și boraxul și claselor HGB2 și HGB3 la folosirea  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Efectul optim din punct de vedere a stabilității față de acțiunea agresivă a apei se înregistrează la folosirea aceluiași raport masic deșeu de sticlă:fondant:cenușă de 1.5:0.5:1.
- Stabilitatea chimică a sticlelor depinde în mod esențial de compoziția și structura acestora, fapt ilustrat de corelația cvasiliniară dintre rata de solubilizare la trei termene (1, 14 și 28 zile) și densitatea sticlelor, folosită ca parametru structural. Sticlele sunt mai sensibile la agresiunea alcalină și mai puțin la cea acidă și respectiv a mediului neutru. Indiferent de tipul de fondant folosit, cele mai stabile



sticle din punct de vedere chimic sunt cele corespunzătoare raportului masic deșeu de sticlă:fondant:cenușă de 1.5:0.5:1. Efectul cel mai favorabil asupra stabilității chimice s-a înregistrat la utilizarea boraxului și a acidului boric, valorile ratei de solubilizare fiind cuprinse între 0.012-1.142  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  la termenul de 28 zile.

➤ Pierderile de  $\text{Cr}^{3+}$  prin solubilizare, măsurate în conformitate cu American Extraction Procedure Toxicity, sunt foarte reduse pentru toate cele trei medii agresive (pH =5.5, 7.0 și respectiv 8.5) în cazul utilizării boraxului sau a acidului boric ca fondanți, fiind cuprinse între 0-0.081%. O capacitate de imobilizare mai scăzută a cromului o au probele cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , unde pierderile de crom sunt între 0.148-1.412 %. Acestea depind de structura sticlelor, fapt confirmat de variația cvasiliniară a cantității de crom solubilizate cu densitatea acestora, care reflectă gradul de coeziune al matricii vitroase și implicit capacitatea de imobilizare a  $\text{Cr}^{3+}$ .

➤ În probele pentru care s-a folosit boraxul ca agent fondant a fost pus în evidență fenomenul de cristalizare a  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  cu formarea aventurinului de crom. Prezența simultană în compoziția acestora a  $\text{Na}_2\text{O}$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  aduse de borax, duce la o scădere a vâscozității topiturilor facilitând astfel procesul de cristalizare.

#### **Imobilizarea prin vitrefiere a plumbului din cenușa de termocentrală**

➤ Cenușa de tip fly ash folosită în prealabil în procesul de îndepărtare a  $\text{Pb}^{2+}$  dintr-o soluție reziduală sintetică poate fi inertizată prin vitrificare alături de deșeuri de sticlă (menaj, ambalaj, geam) și borax ca agent fondant.

➤ Densitatea sticlelor depinde de raportul deșeu de sticlă:borax:cenușă, variind invers proporțional cu cantitatea de borax. Valoarea densității este cuprinsă între 2.631-2.777  $\text{g}/\text{cm}^3$ , fiind apropiată de cea a sticlelor industriale.

➤ Sticlele sintetizate prezintă o foarte bună stabilitate hidrolitică, toate aparținând clasei de stabilitate HGB 1. A fost pusă în evidență o corelație cvasiliniară între densitate și stabilitatea sticlelor la atacul apei. Scăderea cantității de borax prin înlocuire parțială cu deșeu de sticlă, cenușă sau deșeu de plumb are un efect pozitiv asupra stabilității hidrolitice a sticlelor obținute. Valoarea pierderii de alcalii echivalente, este cuprinsă între 10.80-17.95  $\mu\text{g}/\text{g}$  sticlă.

➤ Stabilitatea sticlelor la agresivitatea chimică a unor medii cu pH diferit (5.5, 7.0 și 8.5) exprimată prin rata de solubilitate este cuprinsă între 0-0.893  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  la termenul de 28 zile. Dependența acesteia de compoziție este ilustrată de corelația cvasiliniară între rata de solubilizare și densitatea sticlelor. Acestea sunt mai sensibile la agresiunea alcalină și mai puțin la cea acidă respectiv sunt complet inerte față de mediul neutru.

➤ Toate sticlele prezintă o capacitate ridicată de imobilizare a plumbului, esențială pentru utilizarea acestor sticle ca medii de inertizare a cenușilor cu plumb, pierderile de plumb prin solubilizare în toate cele trei medii agresive, fiind cuprinse între 0-0.0893 %. Acestea depind de structura sticlelor, fapt confirmat de variația cvasiliniară a cantității de plumb extrase cu densitatea acestora, care reflectă gradul de coeziune al matricii vitroase și implicit capacitatea de încapsulare a  $\text{Pb}^{2+}$  în matricea vitroasă.

➤ Compoziția optimă a sticlelor prin prisma stabilității chimice și a capacității de imobilizare a plumbului corespunde raportului masic deșeu de sticlă:borax:cenușă de 1.5:0.5:1, pentru toate cele trei tipuri de deșeu de sticlă utilizate.

**Imobilizarea și valorificare Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din nămolul provenit din apele de spălare a filtrelor de potabilizarea apei subterane în sticle și glazuri ceramice**

- Nămolul provenit din procesul de deferizare a apelor subterane poate fi valorificat prin vitrificare alături de deșeurile de sticlă provenite de la tuburile cinescop (ecran și parte conică) pentru obținerea de sticle și glazuri ceramice cristalizate cu efect decorativ, tip aventurin.
- Densitatea sticlelor sintetizate, cuprinsă între 2.56-2.59 g/cm<sup>3</sup> este comparabilă cu cea a sticlelor industriale. A fost pusă în evidență o corelație cvasiliniară între densitate și compoziția sticlelor, cuantificată prin parametrul compozițional R, care reflectă gradul de fragmentare al rețelei vitroase.
- Stabilitatea hidrolitică a acestor sticle corespunde claselor de stabilitate HGB2-HGB3, sensibilitatea față de acțiunea agresivă a apei datorându-se cantității ridicate de oxizi alcalini și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> din compoziție.
- Comportarea la agresiune chimică depinde de compoziția sticlelor, prezența Na<sub>2</sub>O măbind sensibilitatea la atacul mediilor acid și neutru. După o inițială dezalcalinizare a suprafețelor expuse atacului chimic apare fenomenul de pasivizare manifestat prin scăderea diferențelor între ratele de solubilizare la termenele de 14 și respectiv 28 zile. Stabilitatea sticlelor este mai redusă în mediu bazic, datorită solubilizării componentelor ce alcătuiesc rețeaua vitroasă (SiO<sub>2</sub> și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), provocând fragmentarea acestora și făcând imposibilă pasivizarea suprafeței expuse atacului.
- Capacitatea de imobilizare a ionilor de Fe<sup>3+</sup> și Mn<sup>2+</sup>, proveniți din nămolul de la faza de deferizare, în matricea vitroasă este ridicată în mediile acid și neutru (pierderile de Mn<sup>2+</sup> fiind cuprinse între 0.023-0.046% respectiv 0.020-0.064% în cazul Fe<sup>3+</sup>) și mai scăzută în mediu bazic (0.035-0.117 % pentru Mn<sup>2+</sup> și 0.059-0.138% pentru Fe<sup>3+</sup>). A fost pusă în evidență o dependență cvasiliniară între pierderile ionice și gradul de coeziune al rețelei vitroase, reflectat de densitate, fragmentarea acestora generând o încapsulare mai puțin eficientă a celor doi ioni.
- Cinetica procesului de cristalizare a α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fost studiată pe un set de glazuri tip aventurin destinate produselor de teracotă, urmărind efectul a doi agenți de nucleație: LiF și CaF<sub>2</sub> asupra gradului de cristalizare a hematitului. Energiile aparente de activare a procesului de cristalizare au valori cuprinse între 190 - 262 kJ·mol<sup>-1</sup> pentru frita F1 (cu LiF) și respectiv între 256 - 281 kJ·mol<sup>-1</sup> în cazul fritei F2 (cu CaF<sub>2</sub>). Valorile acestora au fost ușor mai reduse în cazul fritei F1 față de cele pentru frita F2 datorită efectului ionului de Li<sup>+</sup>, cu rază mai mică și mobilitate mai mare, prezent în frita F1 comparativ cu ionul de Ca<sup>2+</sup> din frita F2.

**Sticle celulare**

- Deșeurile de sticlă de ambalaj și de geam și respectiv cele provenite din tuburile cinescop (ecranul și partea conică) pot fi valorificate pentru obținerea unor sticle celulare folosind ca agent porogen carbura de siliciu.
- Temperatura optimă de spongiere pentru care probele prezintă o structură poroasă uniformă, cu pori mici și având o distribuție dimensională redusă este de 900°C în cazul sticlelor de geam și ambalaj și de 800°C pentru deșeurile CRT pentru un tratament termic cu o durată de 10 minute.
- Caracteristicile de compactitate a probelor studiate sunt dependente de cantitatea de agent porogen folosită dar și de tipul de deșeu de sticlă utilizată. Valorile corespunzătoare concentrației optime în SiC (10.00% și respectiv 13.33%) pentru deșeurile de sticlă de geam și ambalaj sunt pentru porozitate aparentă:

46.85% în cazul sticlei de ambalaj și 62.71% pentru sticla de geam, densitățile aparente corespunzătoare fiind  $0.53 \text{ g/cm}^3$  și  $0.46 \text{ g/cm}^3$ . Depășirea concentrației optime de agent porogen duce la alterarea acestor proprietăți datorită fenomenului de coalescență a porilor mici cu formare de pori mai mari și creșterea concomitentă a grosimii pereților porilor. În cazul deșeurilor CRT, cele mai bune valori ale indicilor de compactitate, corespunzătoare unui conținut de 16.67% SiC, au fost pentru porozitate aparentă 68.33% (pentru partea conică a deșeurilor de tub cinescop) respectiv 29.79% (la folosirea ecranului), densitățile aparente corespunzătoare fiind  $0.52 \text{ g/cm}^3$  respectiv  $1.56 \text{ g/cm}^3$ .

➤ Stabilitatea hidrolitică a sticlelor sintetizate, este influențată de porozitatea acestora prin creșterea suprafeței expuse atacului chimic. Sticlele celulare obținute aparțin claselor de stabilitate HGB1-HGB3.

➤ Stabilitatea chimică a sticlelor celulare obținute este ridicată în cazul folosirii deșeurilor de sticlă de ambalaj și de geam, cantitățile din ionii solubili din acestea  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  (ultimul este semnalat în soluția de extracție la 28 zile, doar în cazul sticlei de geam) fiind mai mici de 0.025%. Utilizarea părții conice a tubului cinescop implică probleme ecologice legate de reducerea plumbului care se regăsește în soluția de extracție în proporție mai mare decât limita maximă impusă sticlelor celulare industriale. În cazul folosirii ecranului CRT, nu au fost semnalate pierderi prin solubilizare de  $\text{Ba}^{2+}$  și  $\text{Sr}^{2+}$ , ioni cu impact ecologic negativ, singurii ioni solubili fiind  $\text{Na}^+$  și  $\text{K}^+$  în proporție de sub 0.014% respectiv 0.019%.

➤ Cenușa de tip fly ash poate fi valorificată, alături de deșeurile de sticlă de ambalaj, menaj și de geam, prezente în mod curent în deșeurile municipale, sub formă de sticlă celulară folosind ca agent porogen carbura de siliciu. Raportul optim deșeu de sticlă:SiC:cenușă a fost 80:10:10, pentru care după 5 minute de tratament termic s-a obținut o structură formată din pori mici ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), cu dimensiuni apropiate și uniform distribuiți în volumul sticlei. Dublarea duratei tratamentului termic a dus la formarea unor pori mari prin coalescență, generând o structură poroasă neuniformă dimensional.

➤ Caracteristicile de compactitate a le sticlelor spongioase obținute depind de cantitatea de cenușă, raportul optim deșeu de sticlă:SiC:cenușă de 80:10:10 duce la valori ale densității aparente și respectiv porozității aparente cuprinse între 66.96-69.48% și  $0.51\text{-}0.55 \text{ g/cm}^3$ . Acest efect se datorează degajărilor de gaze formate în urma arderii carbonului rezidual prezent în compoziția cenușii. Dublarea cantității de cenușă duce la o scădere a porozității aparente la valori între 37.77-41.23%, respectiv o creștere a densității aparente la  $1.03\text{-}1.22 \text{ g/cm}^3$  datorită retenției mai reduse a gazelor în probe, acestea conținând o cantitate de sticlă mai redusă.

➤ Stabilitatea hidrolitică a sticlelor celulare obținute, permite încadrarea acestora în clasa de stabilitate HGB3. Creșterea duratei tratamentului termic de spongiere are un efect favorabil asupra acestora datorită creșterii gradului de încapsulare a granulelor de cenușă, mai sensibilă la agresiune chimică, în sticlă.

➤ Stabilitatea chimică a sticlelor, exprimată prin extracția ionică la termenele de 14 și 28 zile a fost mai mică decât 0,1% pentru ionii de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și respectiv  $\text{Fe}^{3+}$ , nefiind pusă în evidență prezența altor ioni, potențial periculoși pentru mediu.

➤ Comportarea izolatoare a acestor materiale depinde liniar de porozitate, valorile conductivității termice fiind de  $0.064 \text{ W/mK}$  pentru sticlele corespunzătoare raportului gravimetric deșeu de sticlă:SiC:cenușă de 80:10:10 și respectiv  $0.179 \text{ W/mK}$  pentru sticlele cu raportul 70:10:20.

➤ A fost propusă o alternativă de obținere a sticlelor celulare plecând de la deșeurile de sticlă de ambalaj și de geam, considerate preponderente ca și pondere

în cadrul deșeurilor de sticlă municipale și industriale, folosind ca agent de spongierie deșeului de gips provenit din matricele ceramice de turnare uzate.

➤ A fost urmărit efectul temperaturii la care s-a efectuat tratamentul de spongierie și al cantității de agent porogen introdusă asupra structurii poroase a sticlelor celulare obținute. Temperatura optimă de spongierie a fost de 900°C, în condițiile unui tratament cu durata de 10 minute, utilizând 5.88% gips, probele astfel obținute dezvoltând o structură microporoasă cu pori mici cu dimensiuni apropiate și relativ uniform distribuiți în volumul probei.

➤ Valorile indicilor de compactitate pentru probele studiate variază între 0.47-0.71 g/cm<sup>3</sup> în cazul densității aparente a sticlei de geam și 0.51-0.72 g/cm<sup>3</sup> pentru sticla de ambalaj, porozitățile aparente corespunzătoare fiind cuprinse între 20.19-54.54% pentru sticla de geam și respectiv între 18.77-51.75% pentru cea de ambalaj.

➤ Stabilitatea hidrolitică a sticlelor celulare sintetizate variază între 28.443-116.825 μg alcalii/g sticlă, corespunzătoare claselor de stabilitate HGB1-HGB3. Stabilitatea hidrolitică este afectată negativ de porozitatea probelor, prin mărirea suprafeței expuse agresiunii chimice.

➤ Sticlele celulare obținute prezintă o bună stabilitate chimică, nefiind înregistrate pierderi prin solubilizare pentru nici un ion potențial toxic față de mediu după termenul de 28 de zile. Solubilizarea principalilor doi ioni Na<sup>+</sup> și respectiv Ca<sup>2+</sup> se petrece după două mecanisme diferite, primul fiind dependent de suprafața sticlei expusă atacului chimic în timp ce solubilizarea ionului alcalino-pământos este influențată de cantitatea de gips utilizată ca agent porogen, acesta fiind vectorul principal de introducere a Ca<sup>2+</sup> în sticla spongioasă.

➤ Conductivitatea termică a sticlelor celulare sintetizate, cuprinsă între 0.121-0.183 W/mK, permite includerea lor în grupul materialelor izolatoare. Aceasta scade liniar cu creșterea porozității probelor, valorile cele mai joase fiind înregistrate pentru sticlele corespunzătoare unui raport gravimetric deșeu sticlă:deșeu gips de 94.12:5.88.

Principalele contribuții originale ale acestei teze sunt:

- realizarea unui studiu sistematic asupra posibilității de a inertiza prin vitrificare cenușa de tip fly ash supusă în prealabil unui tratament cu acid sulfuric realizat cu scopul de a extrage parțial ionii de Fe<sup>3+</sup> și Al<sup>3+</sup> folosiți ca și coagulanți, în condiții economice avantajoase, folosind diverse adaosuri cu efect fondant;
- caracterizarea complexă a tuturor sticlelor obținute și corelarea valorilor atinse pentru toate proprietățile investigate cu structura, compoziția și condițiile de procesare a sticlelor;
- introducerea factorului de stabilitate  $f_{H_2O}$  ca o mărime descriptivă pentru comportarea sticlei în raport cu agresivitatea chimică a apei, facilitând corelarea între compoziția și stabilitatea hidrolitică a matricii vitroase;
- folosirea densității sticlelor ca parametru structural și stabilirea corelațiilor între aceasta și stabilitatea chimică și respectiv capacitatea de imobilizare a unor ioni în sticlă;
- găsirea unor soluții ingenioase de valorificare a unor deșeuri cum sunt cenușile de termocentrală cu conținut de Cr<sup>6+</sup> sau Pb<sup>2+</sup>- provenite din procesele de depoluare – folosind alte deșeuri (sticlă de geam, ambalaj, menaj sau CRT) cu obținerea unor produse de sticlă utilizabile ;
- folosirea unui deșeu de gips provenit din matricile de turnare ceramice uzate ca agent de spongierie pentru obținerea unor sticle celulare;

- *stabilirea condițiilor optime de sinteză a sticlelor celulare obținute plecând de la deșeuri de sticlă și de gips și compararea proprietăților acestora cu cele ale unor sticle spongioase obținute din deșeuri de sticlă și carbură de siliciu ca agent porogen.*

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat fac obiectul a 8 lucrări științifice din care 4 publicate în reviste ISI și 4 lucrări prezentate la conferințe internaționale.

## 5. BIBLIOGRAFIE

1. Varshneya A. K, Mauro J. C. - Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol., vol. A, 51 (1), p. 28, 2010.
2. Rapp G. – Archaeomineralogy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-78593-4, 2009.
3. Kim J.C., Kim D.K., Youn M., Yun C.C., Park G., Woo H.J., Mi-Young Hong, and Lee G.K. - Pixe provenancing of obsidian artefacts from paleolithic sites in Korea, Indo-Pacific Prehistory Association Bulletin 27, p. 122, 2007.
4. Stern, E. M. - Roman Glassblowing in a Cultural Context, American Journal of Archaeology 103 (3), p. 441, 1999.
5. Hamilton D. L. - Glass Conservation, Conservation Research Laboratory, Texas A&M University, 2007.
6. Raguin V. C. - Stained glass : from its origins to the present, New York : H.N. Abrams, ISBN 0810946440, 2003.
7. [http://stainedglass.org/?page\\_id=169](http://stainedglass.org/?page_id=169) accesat în 29.07.2013 ora 11.29.
8. Klein D., Lloyd W. - The History of Glass, New York: Little, Brown. ISBN 1-84000-340-5, 1992.
9. Whitehouse D. – Glass: A short history, Washington, DC : Smithsonian Books, ISBN 9781588343246, 2012.
10. Mayer M. R. – Design with reinforced plastics, Bourne Press Ltd. Bournemouth London, ISBN 0850722942, 1993.
11. <http://www.studymode.com/essays/Glass-Recycling-632407.html> accesat în 29.07.2013 ora 12.08.
12. Ojovan M. I. , Lee W. E. - An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation, Elsevier Ltd. Oxford, ISBN-10: 0080444628, 2005.
13. Zanotto E. D. - A bright future for glass-ceramics, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 89, No. 8, p 19, 2010.
14. Hench L. L. - The story of Bioglass, J Mater Sci: Mater Med, no. 17, p. 967, 2006.
15. <http://www.reportlinker.com/d012865039/The-European-Glass-Manufacturing-Industry-Brief.html> accesat în 29.07.2013 ora 12.42.
16. <http://www.nsg.com/> accesat în 29.07.2013 ora 12.45.
17. <http://www.saint-gobain.fr/en/activities/packaging/discover/recycling> accesat în 29.07.2013 ora 13.03.
18. [http://www.glassforeurope.com/images/cont/167\\_86498\\_file.pdf](http://www.glassforeurope.com/images/cont/167_86498_file.pdf) accesat în 29.07.2013 ora 13.04.
19. <http://www.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/index.htm> accesat în 29.07.2013 ora 13.05.
20. [http://www.acrplus.org/upload/documents/webpage/Publications/FEVE%20Report%202012/Good%20Practices%20in%20collection%20and%20closed-loop%20glass%20recycling%20in%20Europe%20REPORT\\_ACR\\_FEVE\\_Summary.pdf](http://www.acrplus.org/upload/documents/webpage/Publications/FEVE%20Report%202012/Good%20Practices%20in%20collection%20and%20closed-loop%20glass%20recycling%20in%20Europe%20REPORT_ACR_FEVE_Summary.pdf) accesat în 29.07.2013 ora 13.08.
21. [http://www.electronicstakeback.com/wp-content/uploads/Facts\\_and\\_Figures](http://www.electronicstakeback.com/wp-content/uploads/Facts_and_Figures) accesat în 29.07.2013 ora 13.11.
22. Doremus R.H. – Glass Science, John Wiley & sons Inc., New York, ISBN 0-471-89174-6, 1994.
23. Tammann G. - Der Glaszustand. Leop.Voss Verlag, Leipzig, 1933.

24. Shelby J. E. - Introduction to glass science and technology, TJ International Ltd, Cornwall UK, ISBN 0-85404-639-9, 2005.
25. Stillinger, F.H. - A Topographic View of Supercooled Liquids and Glass Formation, *Science* 267 (5206), p. 1935, 1995.
26. Angell, C.A. - Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, *Science* 267 (5206), p. 1924, 1995.
27. Moynihan, C., Macedo P.B., Montrose C.J. - The Glass Transition and the Nature of the Glassy State, Eds. M. Goldstein and R. Simha, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, Vol. 279, ISBN 0890720533, 1976.
28. Angell, C. A. - Perspective on the glass transition, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 49 (8), p. 863, 1988.
29. Rao K.J. - Glass transition. A new approach on cluster model of glasses, *Proceedings of Indian Academy of Science (Chem. Sci)*, vol. 93 (3), p. 389, 1984.
30. Ojovan, M.I I; Lee, W. E. - Connectivity and glass transition in disordered oxide systems., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (44–49), p. 2534, 2010.
31. Mazurin O.V. - Problems of compatibility of the values of glass transition temperatures published in the world literature, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 33, No. 1, p. 22, 2007.
32. Mazurin O.V., Gankin Yu. V. - Glass transition temperature: problems of measurements and analysis of the existing data; *Proceedings, International Congress on Glass, Strasbourg, France, 2007.*
33. Kauffman G. B. - Victor Moritz Goldschmidt (1888–1947): A Tribute to the Founder of Modern Geochemistry on the Fiftieth Anniversary of His Death, *The Chemical Educator*, vol . 2 , Nr. 5, p.1430, 1997.
34. Zachariasen W. H. - The atomic arrangement in glass, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 54, (10), p. 3841, 1932.
35. Varshneya A. K. - Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press Inc., California, ISBN 0-12-714970-8, 1994.
36. Cooper A.R. - Zachariasen's Rules, Madelung Constant and Network Topology, *Physics and Chemistry of Glasses*, 19, p. 60, 1978.
37. Cooper A.R. - W.H. Zachariasen - The Melody Lingers On, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 49, p. 1, 1982.
38. Gupta P.K., Cooper A.R. - Topologically Disordered Networks of Rigid Polytopes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 123, p. 14, 1990.
39. Gupta P.K. - Rigidity, Connectivity, and Glass-Forming Ability, *Journal of the American Ceramic Society*, 76, p. 1088, 1993.
40. Phillips J.C. - Topology of Covalent Non-Crystalline Solids I: Short-Range Order in Chalcogenide Alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34, p. 153, 1979.
41. Phillips J.C., M. F. Thorpe - Constraint Theory, Vector Percolation and Glass Formation, *Solid State Communications*, 53, p. 699, 1985.
42. Swiler D.R., Varshneya A.K., Callahan R.M. - Microhardness, Surface Toughness and Average Coordination Number in Chalcogenide Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125, p. 250, 1990.
43. Sreeram A.N., Swiler D.R., Varshneya A.K. - Gibbs–DiMarzio Equation to Describe the Glass Transition Temperature Trends in Multicomponent Chalcogenide Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127, p. 287, 1991.



44. Senapati U., Varshneya A.K. - Configurational Arrangements in Chalcogenide Glasses: A New Perspective on Phillips' Constraint Theory, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185, p. 289, 1995.
45. Senapati U., Firstenberg K., Varshneya A.K., - Structure-Property Inter-Relations in Chalcogenide Glasses and Their Practical Implications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222, p. 153, 1997.
46. Boolchand P.,ENZWEILER R.N., Cappelletti R.L., Kamitakahara W. A., Cai Y., Thorpe M.F. - Vibrational Thresholds in Covalent Networks, *Solid State Ionics*, 39, p. 81, 1990.
47. Kerner R., Phillips J.C. - Quantitative Principles of Silicate Glass Chemistry, *Solid State Communications*, 117, p. 47, 2000.
48. Phillips J.C., Kerner R. - Structure and Function of Window Glass and Pyrex, *Journal of Chemical Physics*, 128, p. 174506-1, 2008.
49. Gupta P.K., Miracle D.B. - A Topological Basis for Bulk Glass Formation, *Acta Materialia*, 55, p. 4507, 2007.
50. Paul A. - Chemistry of Glasses, Macmillan Indian Ltd., Suffolk, Great Britain, ISBN 0412278200, 1990.
51. Sun K.H. - Fundamental condition of glass formation, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 30 (9), p. 277, 1947.
52. Rawson H. - Inorganic Glass-forming Systems, Academic Press, London, ISBN 012583750X, 1967.
53. Minaev V.S., Petrova V.Z., Timoshenkov S.P., Khafizov R.R., Sharagov V.A. - Glass formation and Glass-Forming Ability of melts in  $A^{II}O-B_2O_3$  binary systems, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 30 (3), p. 215, 2004.
54. Uhlmann D.R. - A kinetic treatment of glass formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 7, p. 337, 1972.
55. Uhlmann D.R. - Glass formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 25, p. 42, 1977.
56. Gutzow I., Kashchiev D., Avramov I. - Nucleation and crystallization in glass-forming melts: Olds problems and new questions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73, p. 477, 1985.
57. Gutzow I., Avramov I., Kastner K. - Glass formation and crystallization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 123, p. 97, 1990.
58. Ojovan M. I. - Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides, *Advances in Condensed Matter Physics*, 2008, p. 1, 2008.
59. Mauro J. C. , Yue Y., Ellison A.J., Gupta P.K., Allan D.C. - Viscosity of glass-forming liquids, *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, vol. 106 (47), p. 19780, 2009.
60. Rouxel T. - Thermodynamics of viscous flow and elasticity of glass forming liquids in the glass transition range, *Journal of Chemical physics*, 135, p. 184501-1, 2011.
61. <http://www.basel.int/TheConvention/Overview/tabid/1271/Default.aspx> accesat în 02.08.2013 ora 11.17.
62. <http://unstats.un.org/unsd/environmentgl/> accesat în 02.08.2013 ora 11.18.
63. <http://apmbh.anpm.ro/Mediu/deseuri-7> accesat în 02.08.2013 ora 11.20.
64. European Directive 75/442/EC, OJ L 194, 25.7.1975, p. 39, amendată, 1975.
65. Rădulescu H. - Poluare și Tehnici de Depoluare a Mediului, Editura Eurobit, Timișoara, ISBN 973-620-066-3, 2003.
66. <http://disli.ro/clasificarea-deseurilor> accesat în 02.08.2013 ora 12.15.



67. [http://www.nwcpo.ie/forms/EWC\\_code\\_book.pdf](http://www.nwcpo.ie/forms/EWC_code_book.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 12.16.
68. [http://www.agentianucleara.ro/?page\\_id=251](http://www.agentianucleara.ro/?page_id=251) accesat în 02.08.2013 ora 12.20.
69. [http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub1419\\_web.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub1419_web.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 12.24.
70. <http://www.cncan.ro/assets/Uploads/1-Lg111-1996actualizata.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 12.28
71. <http://www.cncan.ro/assets/NDR/ndr-03.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 12.34.
72. [http://www.anpm.ro/upload/3850\\_SNGD.pdf](http://www.anpm.ro/upload/3850_SNGD.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 12.43.
73. [http://www.ier.ro/documente/studiideimpactPaisII\\_ro/Pais2\\_studiu\\_7\\_ro.pdf](http://www.ier.ro/documente/studiideimpactPaisII_ro/Pais2_studiu_7_ro.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 13.18.
74. Hazardous and Industrial Waste Management in Accession Countries., PHARE The project was entrusted for execution to Land Statistical Information Systems g.e.i.e. ISBN 92-894-6220-5., © European Communities, 2003.
75. <http://www.enero.ro/doc/STRATEGIA%20ENERGETICA%20A%20ROMANIEI%20PENTRU%20PERIOADA%202007-2020.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 14.39.
76. [http://www.anpm.ro/upload/16104\\_7%20DESEURI%202009.pdf](http://www.anpm.ro/upload/16104_7%20DESEURI%202009.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 16.24.
77. <http://www.gnm.ro/otherdocs/nq3ffrtgf.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 17.02.
78. [http://smcse.incdt.ro/uploads\\_ro/37864/LEGEA\\_PROTECTIEI\\_MEDIULUI\\_Nr.pdf](http://smcse.incdt.ro/uploads_ro/37864/LEGEA_PROTECTIEI_MEDIULUI_Nr.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 17.28.
79. <http://www.biosol.ro/Docs/Lege%20Nr.%20107%20din%2025-09-1996%20privind%20Legea%20apelor.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 17.30.
80. [http://eiadur.files.wordpress.com/2010/05/poluanti\\_atmosferici.pdf](http://eiadur.files.wordpress.com/2010/05/poluanti_atmosferici.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 17.31.
81. [http://ifacforl.ro/images/legi/Ordonanta\\_de\\_urgenta\\_nr78\\_din\\_2000.pdf](http://ifacforl.ro/images/legi/Ordonanta_de_urgenta_nr78_din_2000.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 17.33.
82. [http://www.cdep.ro/pls/legis/legis\\_pck.htm?act\\_text?idt=37833](http://www.cdep.ro/pls/legis/legis_pck.htm?act_text?idt=37833) accesat în 02.08.2013 ora 17.34.
83. <http://lege5.ro/Gratuit/gm4tombv/ordonanta-de-urgenta-nr-34-2002-privind-prevenirea-reducerea-si-controlul-integrat-al-poluarii> accesat în 02.08.2013 ora 17.41.
84. <http://www.ecotic.ro/uploads/original/75a5b217be02264ecd1adda7b493868051c8ccb4.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 17.41.
85. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1975L0442:20031120:EN:PDF> accesat în 02.08.2013 ora 17.55.
86. <http://www.scutulnegruspam.ro/files/Legea-426-2001.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 17.59.
87. [http://www.anpm.ro/files2/Directiva%2091\\_689\\_200711204641671.pdf](http://www.anpm.ro/files2/Directiva%2091_689_200711204641671.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 18.05.
88. [http://ec.europa.eu/environment/waste/reporting/pdf/Report\\_Waste\\_Oil.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/reporting/pdf/Report_Waste_Oil.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 18.10.

89. [http://reciclare.minind.ro/legi/HG\\_662\\_2001.html](http://reciclare.minind.ro/legi/HG_662_2001.html) accesat în 02.08.2013 ora 18.13.
90. <http://lege5.ro/Gratuit/gqztnmzt/hotararea-nr-1159-2003-pentru-modificarea-hotararii-guvernului-nr-662-2001-privind-gestionarea-uleiurilor-uzate> accesat în 02.08.2013 ora 18.19.
91. <http://125.32.98.1/critenon/%E5%9B%BD%E5%A4%96%E6%A0%87%E5%87%86/EEC/91157e.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 18.26.
92. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:13:13:31993L0086:RO:PDF> accesat în 02.08.2013 ora 18.28.
93. <http://www.lege-online.ro/lr-HOTARARE-1057-2001-%2831978%29.html> accesat în 02.08.2013 ora 18.31.
94. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31999L0031:EN:HTML> accesat în 02.08.2013 ora 18.34.
95. <http://www.gnm.ro/otherdocs/nq3dtsiil.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 18.40.
96. [http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/2012-05-17\\_ordin\\_95\\_2005.pdf](http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/2012-05-17_ordin_95_2005.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 18.42.
97. <http://lege5.ro/Gratuit/gm2toojw/ordinul-nr-1147-2002-pentru-aprobarea-normativului-tehnic-privind-depozitarea-deseurilor-construirea-exploatarea-monitorizarea-si-inchiderea-depozitelor-de-deseuri> accesat în 02.08.2013 ora 18.44.
98. [http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/Directiva\\_2000\\_76\\_CE.pdf](http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/Directiva_2000_76_CE.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 18.47.
99. [http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/2012-05-18\\_hq\\_128\\_2002.pdf](http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/2012-05-18_hq_128_2002.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 18.49.
100. <http://lege5.ro/Gratuit/gq2demzq/ordinul-nr-1215-2003-pentru-aprobarea-normativului-tehnic-privind-incinerarea-deseurilor> accesat în 02.08.2013 ora 18.52.
101. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1994L0062:20090420:RO:PDF> accesat în 02.08.2013 ora 18.54.
102. <http://lege5.ro/Gratuit/gm3tomrv/hotararea-nr-349-2002-privind-gestionarea-ambalajelor-si-deseurilor-de-ambalaje> accesat în 02.08.2013 ora 19.05.
103. <http://lege5.ro/Gratuit/gm2toobw/ordinul-nr-1190-2002-privind-procedura-de-raportare-a-datelor-referitoare-la-ambalaje-si-deseuri-de-ambalaje> accesat în 02.08.2013 ora 19.05.
104. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31996L0059:EN:HTML> accesat în 02.08.2013 ora 19.08.
105. <http://apmar.anpm.ro/legislations/view/470> accesat în 02.08.2013 ora 19.12.
106. [http://www.cdep.ro/pls/legis/legis\\_pck.htm\\_act\\_text?id=67508](http://www.cdep.ro/pls/legis/legis_pck.htm_act_text?id=67508) accesat în 02.08.2013 ora 19.13.
107. [http://www.colectarebaterii.ro/uploads/Legislatie\\_de\\_mediu\\_baterii/Decizia%20Comisiei%20Europene%202000-532-CE.pdf](http://www.colectarebaterii.ro/uploads/Legislatie_de_mediu_baterii/Decizia%20Comisiei%20Europene%202000-532-CE.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 19.15.

108. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:01:31986L0278:RO:PDF> accesat în 02.08.2013 ora 19.20.
109. [http://www.mmediu.ro/protectia\\_mediului/gestiune\\_deseuri/fluxuri\\_deseuri/Ordin\\_344-2004\\_Namoluri.pdf](http://www.mmediu.ro/protectia_mediului/gestiune_deseuri/fluxuri_deseuri/Ordin_344-2004_Namoluri.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 19.22.
110. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2000L0053:20080321:RO:PDF> accesat în 02.08.2013 ora 19.24.
111. [http://www.mmediu.ro/legislatie/acte\\_normative/gestiune\\_deseuri/hg2406\\_2004.pdf](http://www.mmediu.ro/legislatie/acte_normative/gestiune_deseuri/hg2406_2004.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 19.29.
112. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:02:31993R0259:RO:PDF> accesat în 02.08.2013 ora 19.32.
113. [http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/2012-05-17\\_hg\\_1470\\_2004.pdf](http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/2012-05-17_hg_1470_2004.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 19.35.
114. <http://www.ecoanvelope.ro/reglementari/HG%20228%20per%202004.pdf> accesat în 02.08.2013 ora 19.37.
115. <http://civvic.ro/act?id=1126> accesat în 02.08.2013 ora 19.39.
116. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:en:PDF> accesat în 02.08.2013 ora 19.42.
117. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0024:0038:en:PDF> accesat în 02.08.2013 ora 19.43.
118. [http://www.greenweee.ro/images/stories/legislatie/romaneasca/hg\\_816-2006.pdf](http://www.greenweee.ro/images/stories/legislatie/romaneasca/hg_816-2006.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 19.52.
119. [http://www.deseurielectrice.ro/legislatie/Ordin\\_901\\_2005.pdf](http://www.deseurielectrice.ro/legislatie/Ordin_901_2005.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 19.53.
120. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1982:378:0001:0014:EN:PDF> accesat în 02.08.2013 ora 19.56.
121. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31992L0112:en:HTML> accesat în 02.08.2013 ora 19.57.
122. [http://www.mmediu.ro/legislatie/acte\\_normative/gestiune\\_deseuri/ordin751\\_2004.pdf](http://www.mmediu.ro/legislatie/acte_normative/gestiune_deseuri/ordin751_2004.pdf) accesat în 02.08.2013 ora 19.59.
123. <http://www.icim.ro/proiecte/prezentare/recwasro.pdf> accesat în 03.08.2013 ora 12.12.
124. [http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/PNNL-16052rev1.pdf](http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16052rev1.pdf) accesat în 03.08.2013 ora 12.34.
125. McDaniel E.W., Terry J.W. - Immobilization of Chloride-Rich Radioactive Wastes Produced by Pyrochemical Operations, Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM- 13486, 1997.
126. [http://www.rsc.org/images/Neil%20Milestone\\_tcm18-48265.pdf](http://www.rsc.org/images/Neil%20Milestone_tcm18-48265.pdf) accesat în 03.08.2013 ora 12.55.
127. Saleh H.M., Bayoumi T.A., Shatta H.A. - Mechanical and Chemical Characterizations of Polyester Modified Cement Immobilizing Nuclear Wastes, Advances in Chemical Science, Vol. 1 (1), p. 12, 2012.
128. El-Dessouky M. I., El -Masry E. H., El-Kamash A. M., El-Shahat M. F. - Leaching and Mechanical Properties of Cement-Polyacrylamide Composite

- Developed as Matrices for Immobilization of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  Radionuclides, *Nature and Science*, Vol.10, (12), p. 172, 2012.
129. Bennett D.G., Higgo J.J.W., Wickham S.M. - Review of Waste Immobilisation Matrices, Galson Science Ltd. Rutland, 2001.
  130. Hench L. L., Clark D. E., Campbell J. - High level waste immobilization forms, *Nuclear and chemical waste management*, Vol. 5, p. 149, 1984.
  131. Donald I. W. - Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts, Wiley & Sons, Ltd., ISBN 978-1-444-31937-8, 2010.
  132. \*\*\* - Vitrification technologies for treatment of hazardous and radioactive wastes Handbook, EPA 695/R92/002, 1992.
  133. Erol M., Kucukbayrak S., Ersoy-Mericboyu A. - Characterization of coal fly ash for possible utilization in glass production, *Fuel*, 86, p. 706, 2007.
  134. Tuscharoen S., Kaewkhao J., Limsuwan P., Chewpraditkul W. - Development of  $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3$ :flyash glass system for gamma-rays shielding materials, *Progress in nuclear science and technology*, vol. 1, p.110, 2011.
  135. Lazău I., **Vancea C.**, Moșoarcă G. - New vitreous matrix for the lead wastes immobilization, *Romanian Journal of Materials*, Vol. 43, (2), p. 210, 2013.
  136. Limbachiya M. C., Roberts J. J. - Glass waste, Thomas Telford Lt. London, ISBN 0727732846, 2004.
  137. Lakov L., Toncheva K., Staneva A., Simeonova T., Ilcheva Z. - Composition, synthesis and properties of insulation foam glass obtained from packing glass waste, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol 48, (2), p. 125, 2013.
  138. Lazău I., **Vancea C.** - Foam glass as an alternative for glass wastes recycling, *Romanian Journal of Materials*, Vol. 42, (3), p. 270, 2012.
  139. Dima V., Eftimie M., Volceanov A., Melinescu A., Petrescu A., Ionescu M., Argintaru N., Ziman N., Tita D. - Experimental research on glazes fabrication using E-glass fiber wastes, *Romanian Journal of Materials*, Vol. 4, p. 321. 2006.
  140. Rawlings, R., Wu, J., Boccaccini, A. - Glass-ceramics: Their production from wastes—A Review, *Journal of Materials Science*, Vol. 41, (3), p. 733, 2006.
  141. Yoon S.D., Yun Y. H. - Preparation of glass ceramics from sludge bottom ash and waste glass, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 12, (4), p. 361, 2011.
  142. Scarinci G., Brusatin G., Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I., Colombo P., Hreglich S., Dall'Igna R. - Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibers, *Journal of European Ceramic Society*, 20, p. 2485, 2000.
  143. Colombo P., Brusatin G., Bernardo E., Scarinci G. - Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol. 7, (3), p. 225, 2003.
  144. Malow, G. - Testing and Evaluation of the Properties of Various Potential Materials for Immobilizing High Activity Waste, EUR Report, 1979.
  145. Cao H., Adams J.W., Kalb P.D. - Low Temperature Glasses for Hanford Tank Wastes, Springfield, VA 22161, 1995.
  146. Vieitez E. R., Eder P., Villanueva A., Saveyn H. - End-of-Waste Criteria for Glass Cullet: Technical Proposals, Luxembourg: Publications Office of the European Union, ISBN 978-92-79-23101-8, 2011.
  147. <http://www.acrplus.org/upload/documents/webpage/Publications/FEVE%20Report%202012/Good%20Practices%20in%20collection%20and%20closed->

- [loop%20glass%20recycling%20in%20Europe%20REPORT\\_ACR\\_FEVE\\_Summary.pdf](#) accesat în 06.08.2013 ora 14.07.
148. [http://www.electronicstakeback.com/wp-content/uploads/Facts\\_and\\_Figures](http://www.electronicstakeback.com/wp-content/uploads/Facts_and_Figures) accesat în 06.08.2013 ora 14.11.
149. [http://www98.griffith.edu.au/dspace/bitstream/handle/10072/22550/52113\\_1.pdf?sequence=1](http://www98.griffith.edu.au/dspace/bitstream/handle/10072/22550/52113_1.pdf?sequence=1) accesat în 06.08.2013 ora 14.14.
150. Hicks C., Dietmar R., Eugster M. - The recycling and disposal of electrical and electronic waste in China – legislative and market responses, Environmental Impact Assessment Review, 25, p. 459, 2005.
151. <http://www.icer.org.uk/IcerMaterialsRecoveryFromCRTs.pdf> accesat în 06.08.2013 ora 14.21.
152. Widmer R., Oswald-Krapf H., Sinha-Khetriwal D., Schnellmann M., Boni H. - Global perspectives on e-waste, Environmental Impact Assessment Review, 25, p. 436, 2005.
153. Andreola F., Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I., - CRT glass state of the art – A case study: Recycling in ceramic glazes, Journal of the European Ceramic Society, 27, p. 1623, 2007.
154. <http://www.ecotic.ro/uploads/original/458f73a6c85196449d95c3cdbba111ec3febf391.pdf> accesat în 06.08.2013 ora 14.33.
155. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf> accesat în 06.08.2013 ora 14.39.
156. Turbini L. J., Munie G. C., Bernier D., Gamalski J., Bergman D. W. - Examining the environmental impact of lead-free soldering alternatives, Electronics Packaging Manufacturing, IEEE Transactions , 24, p. 4, 2001.
157. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:197:0038:0071:en:PDF> accesat în 06.08.2013 ora 14.46.
158. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:214:0065:0065:EN:PDF> accesat în 06.08.2013 ora 14.48.
159. Herat S. - Recycling of Cathode Ray Tubes (CRTs) in ElectronicWaste, Clean – Soil, Air, Water, 36 (1), p. 19, 2008.
160. J. S. Solmer, R. G. Stoll - United States: Electronic Waste – New Developments, Folley and Lardner 2007, Folley and Lardner, MA, USA 2007.
161. Kang H.Y., Schoenung J. M. - Used consumer electronics: a comparative analysis of materials recycling technologies, Proceedings of the International Symposium on Electronics & the Environment, USA, p. 226, 2004.
162. Kang H. Y., Schoenung J. M. - Electronic waste recycling: A review of US infrastructure and technology options, Resources, Conservation & Recycling, Vol. 45, (1) p. 368, 2005.
163. Pietraru J. - Halde pentru Depozitarea Șlamurilor, Cenușilor, Zgurilor, Sterilelor și Deșeurilor Menajere, Editura Tehnică, București, 1982.
164. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/energy-efficiency-in-transformation/energy-efficiency-in-transformation-assessment-3> accesat în 07.08.2013 ora 12.10.
165. [http://www.eia.gov/electricity/monthly/epm\\_table\\_grapher.cfm?t=epmt\\_1\\_01](http://www.eia.gov/electricity/monthly/epm_table_grapher.cfm?t=epmt_1_01) accesat în 07.08.2013 ora 12.30.
166. <http://www.reegle.info/policy-and-regulatory-overviews/RO> accesat în 07.08.2013 ora 12.53.

167. Seshadri B., Bolan N.S., Naidu R., Brodie K. - The role of coal combustion products in managing the bioavailability of nutrients and heavy metals in soils, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Vol. 10, (3), p. 378, 2010.
168. <http://www.fas.org/sgp/crs/misc/R40544.pdf> accesat în 07.08.2013 ora 14.05.
169. Rojanschi V., Ognean T. - Cartea operatorului din stații de epurare a apelor uzate, Editura Tehnică, București, 1997.
170. Ismail K. N., Hussin K., Idris M. S. - Physical, chemical & mineralogical properties of fly ash, *Journal of nuclear and related technology*, Vol. 4, Special Edition, p. 47, 2007.
171. <http://www.buildinggreen.com/features/flyash/mehta.cfm> accesat în 07.08.2013 ora 16.19.
172. Sear L. K. A. - Properties and use of coal fly ash, Thomas Thelforn Ltd., London, ISBN 0727730150, 2001.
173. <http://cementconsultant.org/flyash.pdf> accesat în 07.08.2013 ora 16.36.
174. Bagchi S.S., Ghule S.V., Jadhav R.T. - Fly ash fineness – Comparing residue on 45 micron sieve with Blaine's surface area, *The Indian Concrete Journal*, august, p.39, 2012.
175. [http://www.google.ro/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CD4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.eurelectric.org%2FDownload%2FDownload.aspx%3FDocumentID%3D4281&ei=ijwCUoaIO6zv4QTF\\_YHADw&usq=AFOjCNGO\\_XOzvf4bvbGs2HlgaGrmr6VB9w&bvm=bv.50310824,d.bGE](http://www.google.ro/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CD4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.eurelectric.org%2FDownload%2FDownload.aspx%3FDocumentID%3D4281&ei=ijwCUoaIO6zv4QTF_YHADw&usq=AFOjCNGO_XOzvf4bvbGs2HlgaGrmr6VB9w&bvm=bv.50310824,d.bGE) accesat în 07.08.2013 ora 15.15.
176. <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:324274/FULLTEXT01> accesat în 07.08.2013 ora 16.38.
177. Schlorholtz S., Demirel T. - Technical note on the determination of free lime (CaO) in fly ash, *MRS Proceedings*, vol. 43, p. 51, 1984.
178. <http://www.uswag.org/usgsradash.pdf> accesat în 07.08.2013 ora 17.26.
179. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/00/ubc00/LARRIMOR.PDF> accesat în 07.08.2013 ora 17.35.
180. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/00/ubc00/GRANITE.PDF> accesat în 07.08.2013 ora 17.39.
181. [http://practicalaction.org/docs/technical\\_information\\_service/pozzolanas\\_te sting.pdf](http://practicalaction.org/docs/technical_information_service/pozzolanas_te sting.pdf) accesat în 07.08.2013 ora 17.47.
182. Akinyemi S. A., Akinlua A., Gitari W. M., Nyale S. M., Akinyeye R. O., Petrik L. F. - An investigative study on the chemical, morphological and mineralogical alterations of dry disposed fly ash during sequential chemical extraction, *Energy Science and Technology*, Vol. 3, (1), p. 28, 2012.
183. Chandler A.J., Eighmy T.T., Hjelmar O., Kosson D.S., Sawell S.E., Vehlow J., van der Sloot H.A., Hartlén J. - *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, ISBN 0444825630, 1997.
184. Kim B., Prezzi M., Salgado R., Lee J. - Mechanical properties of class f fly ash and bottom ash mixtures for embankment application, *IGC-2005*, p. 239, Ahmedabad, INDIA, 2005.
185. Kim S.H., Ryu G.S., Koh K.T., Lee J.-H. - Flowability and strength development characteristics of bottom ash based geopolymer, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 70, p. 915, 2012.
186. <http://www.geo.dk/media/13434/mechanical%20properties%20of%20mswi%20bottom%20ash%20in%20denmark.pdf> accesat în 08.08.2013 ora 12.27.
187. <http://www.coal-ash.co.il/english/> accesat în 08.08.2013 ora 12.40.

188. Gorme J. B., Maniquiz M. C., Kim S. S., Son Y. G., Kim Y. T., Kim L. H. - Characterization of bottom ash as an adsorbent of lead from aqueous solutions, *Environmental Engineering Research*, Vol. 15, (4), p. 207, 2010.
189. <http://www.flyash.info/2011/009-Tayler-2011.pdf> accesat în 08.08.2013 ora 13.10.
190. [http://www.gseworld.com/content/documents/Coal\\_Ash\\_Seminar/Dr. Butali a.pdf](http://www.gseworld.com/content/documents/Coal_Ash_Seminar/Dr._Butali_a.pdf) accesat în 08.08.2013 ora 13.52.
191. <http://rmrc.wisc.edu/wp-content/uploads/2012/11/Bradshaw-No.-59-Part-2-Updated-Beneficial-User-Guidelines-Bottom-Ash-Boiler-Slag2.pdf> accesat în 08.08.2013 ora 14.04.
192. Brito J., Saikia N. - *Recycled aggregate in concrete: use of industrial, construction and demolition waste*, Springer Verlag London, ISBN 9781447145394, 2013.
193. [http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/omb/assets/oira\\_2050/2050\\_111209-2.pdf](http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/omb/assets/oira_2050/2050_111209-2.pdf) accesat în 08.08.2013 ora 14.24.
194. Seshadri B., Bolan N.S., Naidu R., Brodie K. - The role of coal combustion products in managing the bioavailability of nutrients and heavy metals in soils, *Journal of plant nutrition and soil science*, Vol. 10, (3), p. 378, 2010.
195. [http://yosemite.epa.gov/oaqps/eogtrain.nsf/1df696dab59d623685256b2100542b18/d4ec501f07c0e03a85256b6c006caf64/\\$FILE/si412c\\_lesson9.pdf](http://yosemite.epa.gov/oaqps/eogtrain.nsf/1df696dab59d623685256b2100542b18/d4ec501f07c0e03a85256b6c006caf64/$FILE/si412c_lesson9.pdf) accesat în 08.08.2013 ora 17.41.
196. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/coal/874400.pdf> accesat în 09.08.2013 ora 10.06.
197. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/en10-residues-from-combustion-of/residues-from-combustion-of-coal> accesat în 09.08.2013 ora 11.18.
198. Neamțu I., Rujenescu N., Lazău I., Becherescu D. - Using the thermoelectric power station ash in concrete roof tiles production, 8th International Conference Târgu Jiu, May 24-26, 2002.
199. Kula, I., Olgun, A., Sevine, V., Erdogan, Y. - An investigation on the use of tincal ore waste, fly ash and coal bottom ash as Portland cement replacement materials, *Cement and Concrete Research*, 32, p. 227, 2002.
200. Nicolescu L.- *Cenușa de termocentrală în construcții*, Ed. Ceres, București, 1978.
201. Rao B. K., Ravindra V. - Steel fiber reinforced self-compacting concrete incorporating class F fly ash, *International Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 2, (9), p. 4936, 2010.
202. Lee, Y. B., Ha, H. S., Lee, K. D., Park, K. D., Cho, J. S., Kim, P. J. - Evaluation of use of fly ash-gypsum mixture for rice production at different nitrogen rates, *Journal of soil science and plant nutrition*, 49, p. 69, 2003.
203. [http://www.cementdistribution.com/industryinfo/articles/production\\_and\\_utilization\\_ccp\\_europe.pdf](http://www.cementdistribution.com/industryinfo/articles/production_and_utilization_ccp_europe.pdf) accesat în 09.08.2013 ora 14.10.
204. <http://www.nrmca.org/research/cif%20spring%2008%20fly%20ash.pdf> accesat în 09.08.2013 ora 14.17.
205. [http://publichealth.hsc.wvu.edu/wvrhrc/docs/2009-05-12\\_human\\_and\\_ecological\\_risk\\_assessment\\_of\\_coal\\_combustion\\_wastes.pdf](http://publichealth.hsc.wvu.edu/wvrhrc/docs/2009-05-12_human_and_ecological_risk_assessment_of_coal_combustion_wastes.pdf) accesat în 09.08.2013 ora 14.39.
206. <http://www.flyash.info/2013/171-Heidrich-Plenary-2013.pdf> accesat în 09.08.2013 ora 14.42.
207. [http://www.interverband.com/u-img/774/prEN450-1\\_12\\_2001.pdf](http://www.interverband.com/u-img/774/prEN450-1_12_2001.pdf) accesat în 09.08.2013 ora 14.54.



208. [http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/omb/assets/oira\\_2050/2050\\_meeting\\_101609-2.pdf](http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/omb/assets/oira_2050/2050_meeting_101609-2.pdf) accesat în 09.08.2013 ora 15.07.
209. Moșoarcă G., Negrea P., **Vancea C.**, Motoc M., Anghel M., David, D. – Studies regarding the effect of fly ash used on coagulation-settling process of water suspension, Chemistry magazine, 61 (10), p. 983, 2010.
210. <https://ehs.cranesville.com/msds.pdfs/MSDS%28F003%29.pdf> accesat în 12.08.2013 ora 17.45.
211. <http://csiconcrete.com/msds/flyash.pdf> accesat în 12.08.2013 ora 17.46.
212. [http://health.state.tn.us/Downloads/TVA\\_MSDS-TVA-flyash.pdf](http://health.state.tn.us/Downloads/TVA_MSDS-TVA-flyash.pdf) accesat în 12.08.2013 ora 17.47.
213. <http://www.stormeng.com/pdf/2003%20World%20Coal%20Article.pdf> accesat în 12.08.2013 ora 17.51.
214. \*\*\* - JFE Ash Melting Furnace Technology, JFE TECHNICAL REPORT, No. 3, p. 62, 2004.
215. Satoshi I., Masayuki M., Michinori N., Kunihiko N., Naoki K. - Ash melting furnace using carbon combustion heat, Vol. 36, (3), p. 157, 2003.
216. Kaewwiset W., Thamaphat K., Kaewkhao J., Limsuwan P. - Er<sup>3+</sup>-doped soda-lime silicate glass: artificial pink gemstone, American journal of applied sciences, Vol. 9, (11), p. 1769, 2012.
217. Altaf M., Chaudhry M. A. - Physical properties of lithium containing cadmium phosphate glasses, Journal of Modern Physics, Vol. 1, p. 201, 2010.
218. Razali W. A. W., Kasim A., Mohamed R. – The preparation and characterization of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped borate glass, progress of physics research in Malaysia: Perfik, p. 321, 2009.
219. [http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail.htm?csnumber=4948](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=4948) accesat în 14.08.2013 ora 10.45.
220. [http://www.schott.com/tubing/english/download/schott-tubing\\_brochure\\_technical-glasses\\_english.pdf](http://www.schott.com/tubing/english/download/schott-tubing_brochure_technical-glasses_english.pdf) accesat în 14.08.2013 ora 10.46.
221. <http://www.asro.ro/romana/publicatii/Buletin%202005/Buletin-octombrie2005.pdf> accesat în 14.08.2013 ora 10.47.
222. US EPA, Extraction procedure toxicity test, in: Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRAWastes. US EPA625/6-89/022, US EPA, Cincinnati, Ohio, 1986.
223. <http://glassproperties.com/sofc/> accesat în 16.08.2013 ora 12.40.
224. Giancoli D. C. - Physics principles with applications, 5th Edition. New Jersey: Prentice Hall, ISBN 0136724116, 1998.
225. <http://glassproperties.com/glasses/> accesat în 17.08.2013 ora 13.37.
226. Baltă P., Căpățână C. - Factors influencing the redox processes implicating Cu in oxide glasses, Romanian Journal of Materials, Vol. 33, (2), p. 94, 2003.
227. Rao S.L. S., Ramadevudu G., Shareefuddin Md., Hameed A., Chary M.N., Rao M.L. - Optical properties of alkaline earth borate glasses, International Journal of Engineering, Science and Technology, Vol. 4, (4), p 23, 2012.
228. Lația A., **Vancea C.** - Îndrumător de laborator: Tehnologia sticlei, Ed. Universității Politehnica Timișoara, 2001.
229. Simmons J. H., Potter K. S. - Optical Materials, Academic Press San Diego, ISBN 0126441405, 2000.
230. Mirhadi B., Mehdikhani B. - The effect of chromium oxide on optical spectroscopy of sodium silicate glasses, Journal of optoelectronics and advanced materials, Vol. 13, (9), p. 1067, 2011.



231. **Vancea C.**, Lazău I. –New vitreous matrix for the chromium wastes immobilization, Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering 18, Sinaia, Romania, 2013.
232. Levitskii I.A. - Mechanism Of Phase Formation In Aventurine Glaze, Glass and Ceramics, 58 (5- 6), p. 223, 2001.
233. Dakhai S., Orlova L.A., Mikhailenko N. Yu. - Types and compositions of crystalline glazes (A review), Glass and Ceramics, 56 (5-6), p. 177, 1999.
234. Dvornichenko I.N., Matsenko S.V. - Production of iron-containing crystalline glazes, Glass and Ceramics, 57 (1-2), p. 67, 2000.
235. Eliseev S. Yu., Rodtsevich S.P., Dostanko E.V. - Enamel with the aventurine effect, Glass and Ceramics, 57 (3-4), p. 140, 2000.
236. Polyushkin V. I. - Synthesis of low-alkali aventurine glasses using  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Glass and Ceramics, Vol. 40, (1), p 56, 1983.
237. Takahashi S., Nishimura Y., Tabata H., Shimizu T. - Morphology and Visible Ray Reflection of Aventurine Glass Including  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Microcrystals, Japanese Journal of Applied Physics, 40, p. L961, 2001.
238. [http://www.alibaba.com/product-gs/568144590/competitive\\_price\\_of\\_boric\\_acid\\_99.html](http://www.alibaba.com/product-gs/568144590/competitive_price_of_boric_acid_99.html) accesat în 29.08.2013 ora 09.52.
239. [http://www.alibaba.com/product-gs/909673115/Borax\\_95\\_99\\_5\\_high.html](http://www.alibaba.com/product-gs/909673115/Borax_95_99_5_high.html) accesat în 29.08.2013 ora 09.52.
240. Petrovskaza T.S. – Properties of lead borosilicate glasses: the effect of the structure, Glass and ceramics, Vol. 54, p. 347, 1997.
241. Stenty D., Blair S., Goater C., Feller S., Affigato M. – Analysis of the structure of lead borosilicate glasses using laser ionization time of flight mass spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids, 293-295, p. 416, 2001.
242. <https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/300221.pdf> accesat în 29.08.2013 ora 11.19.
243. <http://lege5.ro/Gratuit/gu3dmmzr/legea-nr-311-2004-pentru-modificarea-si-completarea-legii-nr-458-2002-privind-calitatea-apei-potabile> accesat în 29.08.2013 ora 13.16.
244. Carabeț A. - Protecția resurselor de apă subterană, Editura Mirton, Timișoara 1999.
245. Stumm, W., Morgan, J.J. - Aquatic Chemistry, New York: John Wiley & Sons, Inc., ISBN 00471511846, 1996.
246. Nițescu S. - Deferizarea și demanganizarea apei, Editura Tehnică, București 1977.
247. Tchobanoglous G., Hand D. W., Trussell R.R., Howe K. J. - Water Treatment: Principles and Design, John Wiley & Sons Inc., ISBN 9780471110187, 2005.
248. Păcurariu C., Lazău R., Lazău I. - Aventurine decorative glazes - kinetic study of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  crystallization, Romanian Journal of Materials, 41, (4), p. 346, 2011.
249. <http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdf/0062315e.pdf> accesat în 30.08.2013 ora 09.29.
250. Lazău I., Borcănescu S., Păcurariu C., **Vancea C.** - Kinetic study of the non-isothermal crystallization process of hematite in ceramic glazes obtained from CRT wastes, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 112, p.345, 2013.

251. Casasola R. Ma Rinco'n J. Romero M. - Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review, *Journal of Material Science*, 47, p. 553, 2012.
252. Vyazovkin S., Wight C.A. - Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and non-isothermal data, *Thermochimica Acta*, 340-341, p. 53, 1999.
253. Vyazovkin S, Burnham AK., Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N. - ICTAC Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta*, 520, p. 1, 2011.
254. Starink MJ. - Activation energy determination for linear heating rate experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral, *Journal of Materials Science*, 42, p. 483, 2007.
255. Farjas J, Roura P. - Isoconversional analysis of solid state transformations, *Journal of Therm Analysis and Calorimetry*, 105, p. 757, 2011.
256. Starink MJ. - The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta*, 404, p. 163, 2003.
257. Murray P, White J. - Kinetics of the thermal dehydration of clays. IV. Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 54, p. 204, 1955.
258. Kissinger H.E. - Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry*, 29, p.1702, 1957.
259. Akahira T, Sunose T. - Trans joint convention of four electrical institutes, Research report Chiba Institute of Technology. Science and Technology, 16, p. 22, 1971.
260. Vyazovkin S, Dollimore D. - Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation-energy of non-isothermal reactions in solids, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 36, p. 42, 1996.
261. Vyazovkin S. - Advanced isoconversional method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 49, p. 1493, 1997.
262. Vyazovkin S, Dranca I. - Isoconversional analysis of combined melt and glass crystallization data, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, p. 20, 2006.
263. Gorbachev V.M. - A solution of the exponential integral in the non-isothermal kinetics for linear heating, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 8 (2), p. 349, 1975.
264. Cai JM, Liu RH. - Non-isothermal kinetics in solids. The precision of some integral methods for the determination of the activation energy without neglecting the temperature integral at the starting temperature, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94, p. 13, 2008.
265. Pratap A, Rao T.L.S., Lad K.N., Dhurandhar H.D. - Isoconversional vs. model fitting methods. A case study of crystallization kinetics of a Fe-based metallic glass, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89 (2), p.399, 2007.
266. Chen H.X., Liu N.A. -Approximations for the temperature integral. Their underlying relationship, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92 (2), p. 573, 2008.
267. Fernandes R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F. - Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents, *Ceramics International*, 35 (1) p. 229,. 2009.

268. Lația A., **Vancea C.** – Sticle speciale, Ed. Politehnica Timișoara, ISBN 9786065545014, 2012.
269. <http://geofil-bubbles.com/downloads/eng/doc/wrap.pdf> accesat în 4.09.2013 ora 18.05.
270. Slavyanskij V.T., L.V. Aleksandrova - Reaction of glass and gas foaming agents during foaming, *Steklo I Keramika*, 11, p. 8, 1966.
271. <http://www.vegvesen.no/attachment/110552/binary/192735> accesat în 6.09.2013, ora 10.05.
272. Brusatin G., Scarinci G., Zampieri L., Colombo P. - Foam glass from cullet, *Proceeding International Congress on Glass*, 2, p. 17, 2001.
273. Bernardo E., Cedro R., Florean M., Hreglich S. - Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams, *Ceramics International*, 33, p. 963, 2007.
274. **Vancea C.**, Moșoarcă G. - Preparation and Characterisation of Foam Glass Obtained from Glass Wastes, *Proceedings of The Fourth Edition of the Symposium with International Participation "New trends and strategies in the chemistry of advanced materials"*, Timișoara, Romania, ISSN 2065-0760, 2010.
275. Mear F., Yot P., Viennois R., Ribes M. - Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass, *Ceramics International*, 33, p. 543, 2007.
276. [http://www.natureplus.org/uploads/tx\\_usernatureplus/RL0406\\_Cellular Glass Insulation Boards English.pdf](http://www.natureplus.org/uploads/tx_usernatureplus/RL0406_Cellular_Glass_Insulation_Boards_English.pdf) accesat în 10.09.2013, ora 16.23.
277. **Vancea C.**, Moșoarcă G. - Foam glass obtained from wastes, *Proceedings of The Fifth Edition of the Symposium with International Participation "New trends and strategies in the chemistry of advanced materials"*, Timișoara, Romania, ISSN 2065-0760, 2011.
278. Tritt T.M. - Thermal conductivity: theory, properties and applications, Kluwer Academic/Plenum Publisher New York, ISBN 0306483270, 2004.
279. <http://www.scribd.com/doc/37187694/C-107-0-2002> accesat în 10.09.2013, ora 18.49.
280. Ochs F., Steinhagen H. M. - Temperature and moisture dependence of the thermal conductivity of insulation materials, *NATO Advanced Study Institute on Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption (TESSEC)*, Izmir, Cesme, 2005.
281. Lazău I., **Vancea C.** - Glass foam from window panes and bottle glass wastes, *Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering 18*, Sinaia, Romania, 2013.