

Raport Științific Etapa I – 2018

Proiect PCCDI Nr. 30/2018

***Proiect 2: Materiale utilizate pentru
degradarea substanțelor poluante din aer și
absorbția redusă/reflexia radiației
UV-VIS-IR***

Activitatea 1.4. Obținerea materialelor cu conductivitate termică scăzută (sticlă celulară și materiale compozite cu fibre), a celor cu proprietăți fotocatalitice pe bază de TiO_2 și WO_3 și a celor cu absorbție redusă / reflexie a radiației UV-VIS-IR

Echipă implementare UPT:

1. Prof.Dr.Ing. Petru NEGREA
2. Prof.Dr.Ing. Ioana IONEL
3. Prof.Dr.Ing. Corneliu DAVIDESCU
4. Conf.Dr.Ing. Catalin BADEA
5. S.l.dr.ing. Cosmin VANCEA
6. S.l.dr.ing. Marius JURCA
7. S.l.dr.ing. Mihaela CIOPEC
8. S.l.dr.ing. Lavinia LUPA
9. CSIII.dr.ing. Iosif HULKA
10. Drd.ing. Vasile MINZATU
11. Drd.ing. Maria MIHAILESCU

Echipă implementare INCDEMC:

1. CSI Dr.fiz. Ștefan NOVACONI
2. CSII.Dr. Ing. Marius MIRICA
3. CSII.Dr.Ing. Radu BĂNICĂ
4. CSIII.Dr.Fiz. Stefania RUS
5. CS Dr.Ing. Cristina MOȘOARCĂ
6. IDTI Dr.Ing. Paulina VLĂZAN
7. CSIII Dr.Ing. Firuta FIȚIGĂU
8. CSIII Dr.Ing. Mirela IORGA
9. CSIII Dr.Ing. Bogdan ȚĂRANU
10. CSIII Drd.Ing. Paula SVERA
11. CSIII Dr.Ing. Alexandra BUCUR
12. CSI Dr.Chim. Zoltan SZABADAI
13. ACS Mădălina IVANOVICI

Echipă implementare Universitatea Tehnică de Construcții București:

1. S.I.dr.ing. Cristiana CROITORU
2. Conf.dr.ing. Ilinca NĂSTASE
3. Drd.ing. Andrei BEJAN

Introducere

Sticla este un solid necristalin obținut prin subrăcirea unor topituri anorganice, organice sau metalice. 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.

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);

- 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).

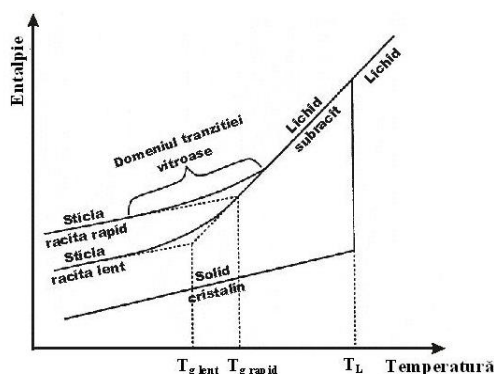


Figura 1. Efectul temperaturii asupra entalpiei unei topituri vitrogene

Temperatura la care variația entalpiei nu mai corespunde curbei de echilibru este controlată de vâscozitatea topitului 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.

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 . Pentru măsurarea acesteia se folosesc două metode: analiza termică diferențială (figura 2) și dilatarea termică (figura 3).

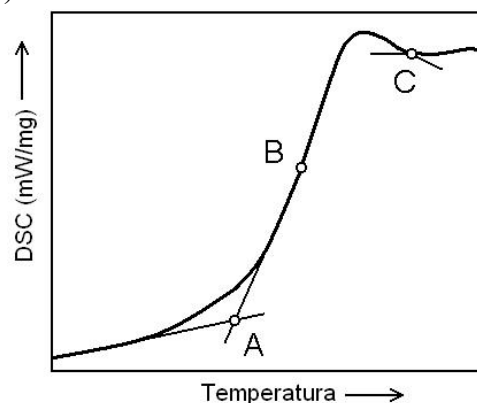


Figura 2. Puncte folosite pentru determinarea T_g folosind analiza termică diferențială.

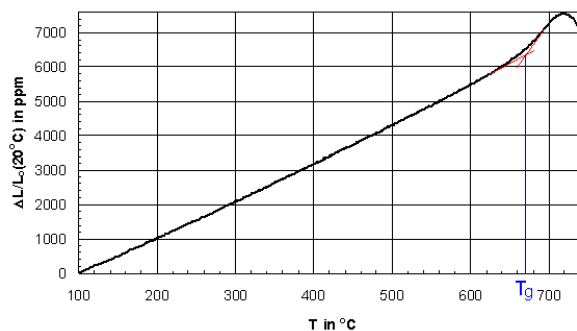


Figura 3. Determinarea dilatometrică a T_g .

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. 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.

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;
- scăderea volumul total de deșeuri menajere din deponeele municipale.

Cantitativ, deșeurile de sticlă de ambalaj reprezintă 4,6% din totalul de 250 milioane tone deșeuri municipale solide la nivelul anului 2010, având o rată medie de reciclare de cca 67%, din care Belgia reciclează 96% iar Grecia 15% (butelii din sticlă). Deșeurile de sticlă plană provin în special din demolarea clădirilor (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 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.

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 1 este prezentată o imagine a producției de sticlă în Europa:

Tabelul 1. Sectoarele industriei sticlei , domeniile de aplicare și producția în țările EU-27

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 este prezentată în figura 4.

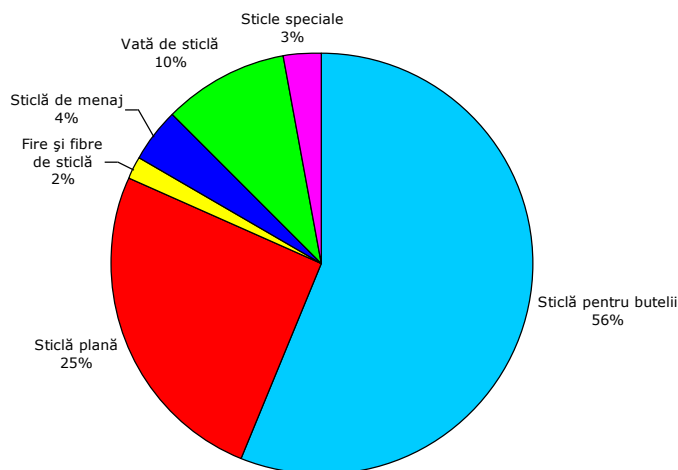


Figura 4. Sectoarele industriei sticlei și contribuția lor procentuală la producția europeană de sticlă

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

- deșeurile de sticlă pre-consumator, generate în timpul procesului de producție, reprezentând cca. 25% din cantitatea totală de deșuri de sticlă generate la nivel european;

- deșeurile de sticlă post-consumator reprezintă cca. 75% din totalul deșeurilor de sticlă. Principalele surse de proveniență sunt:

- deșuri solide municipale (casnice și comerciale);
- deșuri industriale,
- deșuri provenite din construcții și demolări;
- deșuri 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 deșuri de sticlă municipale, comerciale sau industriale;
- deșeurile provenite din construcții sau demolări;
- deșuri industriale;
- deșuri de sticlă provenite din dezmembrarea vehiculelor vechi.

O imagine cantitativă a ponderii acestor tipuri de deșeuri în țările europene este prezentată în figura 5.

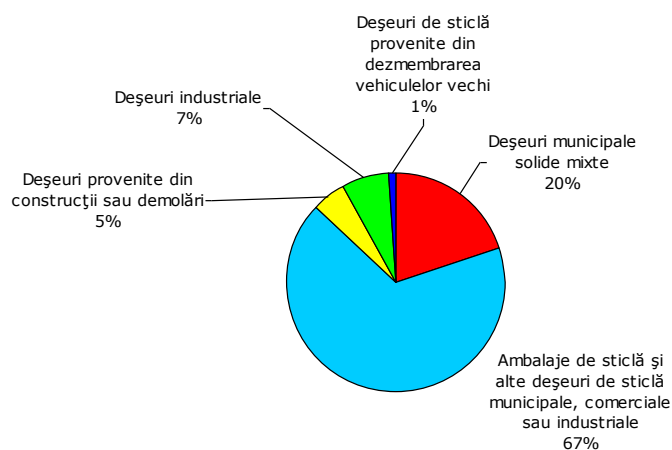


Figura 5. Sursele de proveniență a deșeurilor de sticlă în țările EU-27 clasificate conform catalogului european al deșeurilor

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 deșeuri 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;
- 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 deșuri și respectiv colectării și reciclării acestora este oferită de tabelul 2.

Tabelul 2. Statistica EU-27 pentru producția, generarea, colectarea și reciclarea deșeurilor de sticlă

Categoria de sticlă	Producția în țările EU-27 [mil t]	Deșuri generate în țările EU-27 [mil t]	Deșuri colectate în țările EU-27 [mil t]	Deșuri 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 %.

Un domeniu relativ nou este cel al reciclării sticlei cu aplicații în electronică și în special al tuburilor catodice (CRT). Rata medie de reciclare a televizoarelor 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.

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 deponie. Una din aceste strategii, având un potențial ridicat, propune reciclarea și reutilizarea acestor deșeuri.

Tubul catodic (CRT) este un tub de sticlă vidat format din mai multe componente, prezentate schematic în figura 6

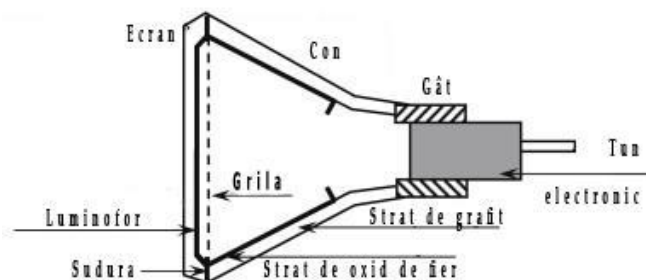


Figura 6. Tubul cinescop (schemă).

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. 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 3, 4 și 5.

Tabelul 3. Cinci compoziții tipice pentru sticla de ecran

Oxid	Ecran 1	Ecran 2	Ecran 3	Ecran 4	Ecran 5	Compoziție medie
SiO ₂	62,55	64,60	61,52	67,36	63,26	63,87
Na ₂ O	7,86	7,87	8,86	7,92	7,81	8,06
K ₂ 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 ₂ O ₃	3,58	3,43	3,86	3,68	1,77	3,26
TiO ₂		0,42			0,57	0,20
CeO ₂	0,23	0,30	0,28			0,16

Tabelul 4. Cinci compoziții tipice pentru sticla de con

Oxid	Con 1	Con 2	Con 3	Con 4	Con 5	Compoziție medie
SiO ₂	58,96	49,97	67,95	57,99	55,15	58,00
Na ₂ O	7,76	5,92	6,93	8,24	6,32	7,03
K ₂ 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 ₂ O ₃	4,57	4,48	5,13	4,61	1,83	4,12

Tabelul 5. Cinci compoziții tipice pentru sticla de gât

Oxid	Gât 1	Gât 2	Gât 3	Gât 4	Gât 5	Compoziție medie
SiO ₂	47,40	58,62	58,91	58,22	44,80	53,59
Na ₂ O	2,18	3,52	3,65	3,75	2,00	3,02
K ₂ 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 ₂ O ₃	3,10	2,14	1,74	2,31	0,90	2,04
B ₂ O ₃		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. Principala sursă de contaminare apare prin

solubilizarea de către apa acidă a ionilor de Pb^{2+} 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.

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%. 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.

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.

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, agentia 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 deponeurile municipale.

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.

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.

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.

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

- deșeuri provenite din decopertarea barajelor și a lucrărilor termoelectrice și hidroenergetice;

- deșeuri provenite din arderea combustibililor în centralele termoelectrice.

Structura energetică pe tipuri de combustibili folosiți pentru generarea energiei electrice în țările EU-27 este prezentată în figura 7

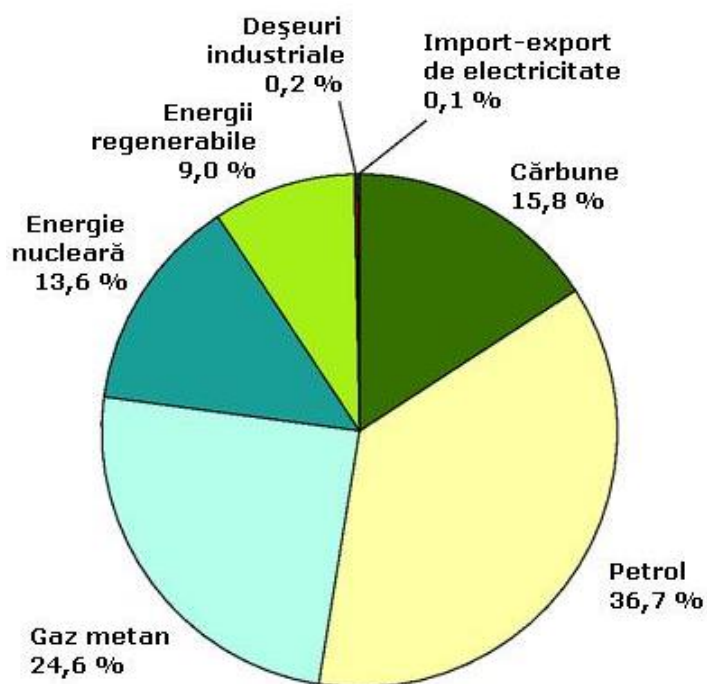


Figura 7. Surse primare de energiei în țările EU-27

Situația distribuției surselor primare de energie în România este prezentată în figura 8.

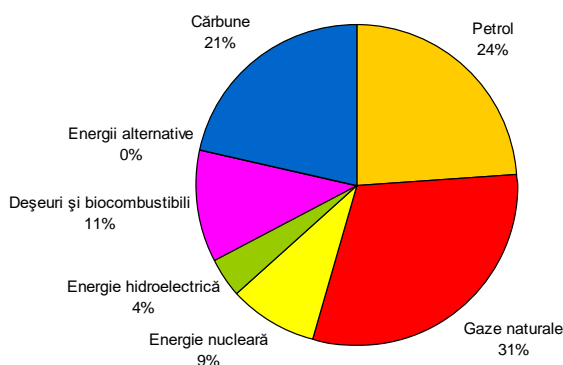


Figura 8. Surse primare de energiei în România

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:

- 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 cocsului;
- 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 9.

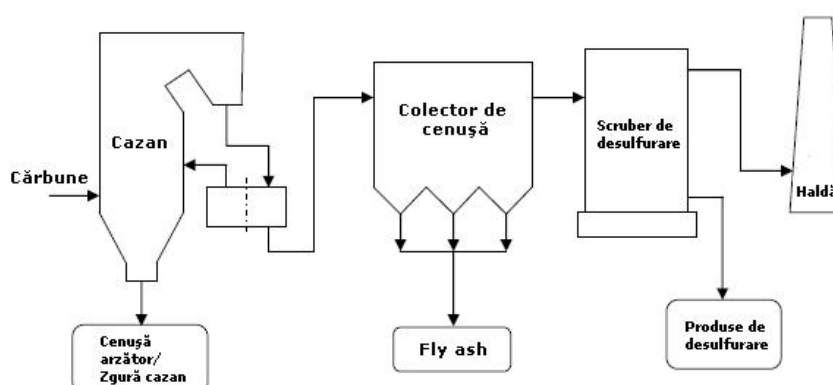


Figura 9. Prezentare schematică a produșilor rezultați la arderea cărbunilor.

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 SO₂ din gazele de ardere în scruber 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 sulfați.

O imagine cantitativă a deșeurilor generate în urma arderii cărbunilor este prezentată în figura 10.

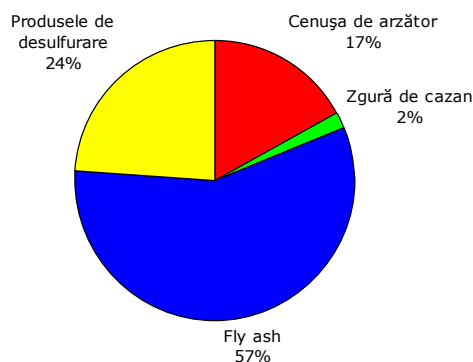


Figura 10. Distribuția cantitativă a produșilor rezultați prin arderea cărbunilor.

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, talii, vanadiu etc.

- organici preponderent dioxină și compuși aromatici policiclici.

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 freatiche 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).

Cenușa de tip fly ash este alcătuită din particule fine, cvasisferice, compacte sau goale în interior, având o structură preponderent vitroasă (figura 11).

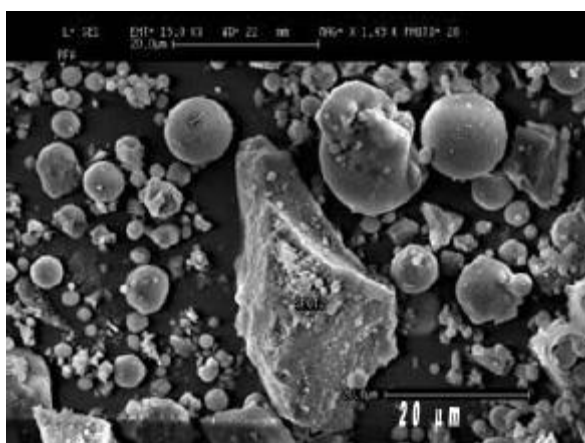


Figura 11. Imagine SEM a cenușii fly ash

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 μm , 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 μm 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 μm sunt considerate inerte din punct de vedere al efectului puzzolanic. Densitatea cenușii compactate este cuprinsă între 1.5-1.8 g/cm^3 , în vrac scăzând la $\sim 1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$, în timp ce densitatea reală a particulelor din cenușa tip fly ash este de 2.0-2.4 g/cm^3 . 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 deasemenea afectează stabilitatea chimică sub acțiunea apei și depinde de granulometria și de structura depunerilor. Permeabilitatea cenușilor industriale are valori cuprinse între 1×10^{-3} și $1 \times 10^{-5} \text{ cm}/\text{s}$.

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 $1 \text{ daN}/\text{cm}^2$, iar la încărcări mai mari de $2 \text{ daN}/\text{cm}^2$ 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 %.

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

Compoziția chimică a cenușilor de tip fly ash variază în limite largi (tabelul 6)

Tabelul 6. Compoziția oxidică a cenușii fly ash

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

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.

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

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 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 vitrosă, majoritară și cea de-a doua policristalină. În figura 12 este

prezentată compoziția mineralogică a unei cenuși în momentul stocării în haldă și la 20 de ani de depozitare.

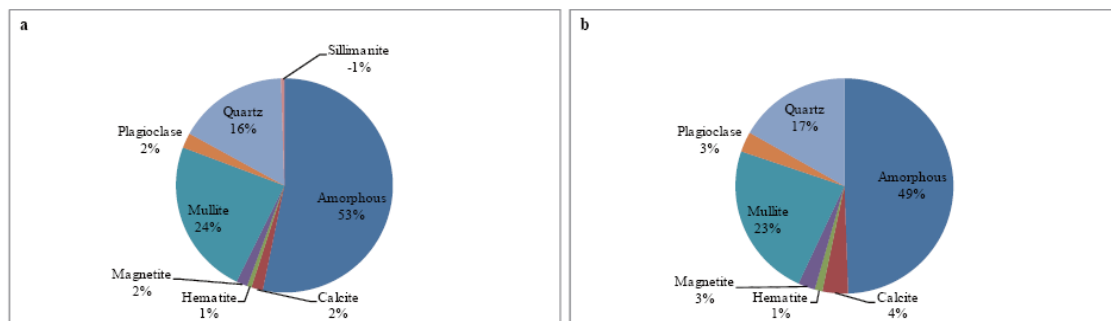


Figura 12. Efectul timpului de stocare în haldă asupra compoziției mineralogice a cenușii :

- a. în momentul stocării în haldă;
- b. 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.

Cenușa de arzător este alcătuită din particule asimetrice cu o suprafață foarte poroasă (figura 13). Morfologia acestora depinde de temperatura de ardere și de viteza de răcire a cenușii la ieșirea din camera de combustie.

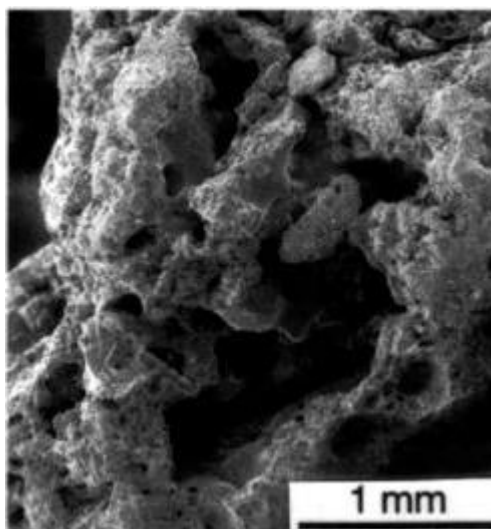


Figura 13. Imagine SEM a cenușii de arzător

Culoarea variază de la gri închis până la negru. Densitatea medie este cuprinsă între 2.30-2.51 g/cm³.

Distribuția granulometrică a cenușii este prezentată în figura 14, comparativ cu cea a cenușii fly ash:

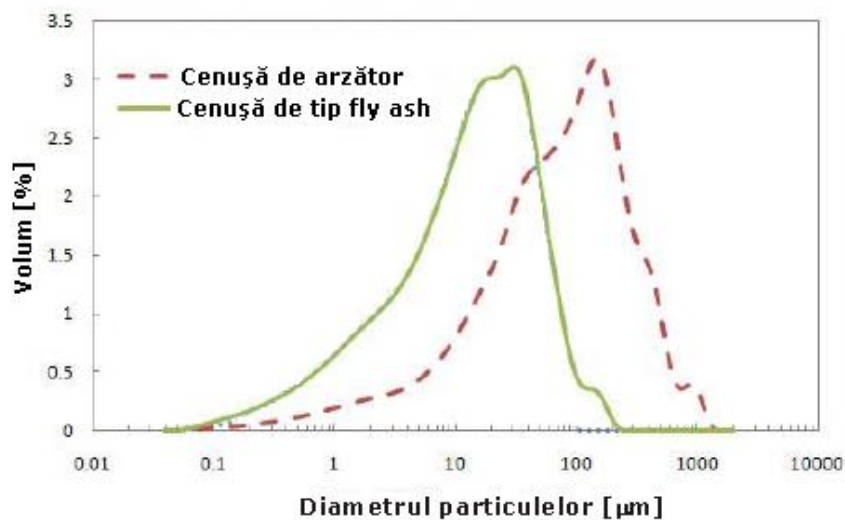


Figura 14. Distribuția granulometrică a cenușilor de arzător și respectiv fly ash

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

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

Compoziția chimică a cenușii variază, depinzând de compoziția cărbunilor arși în cazan, așa cum se observă în tabelul 7.

Tabelul 7. Compoziția oxidică a cenușii de arzător

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

Compoziția mineralogică a cenușii joacă un rol esențial în comportarea la solubilizare sub acțiunea apelor meteorice a acesteia. Ca și în cazul cenușii fly ash, faza majoritară prezentă în cenușa de arzător este faza amorfă (vitroasă) (figura 15).

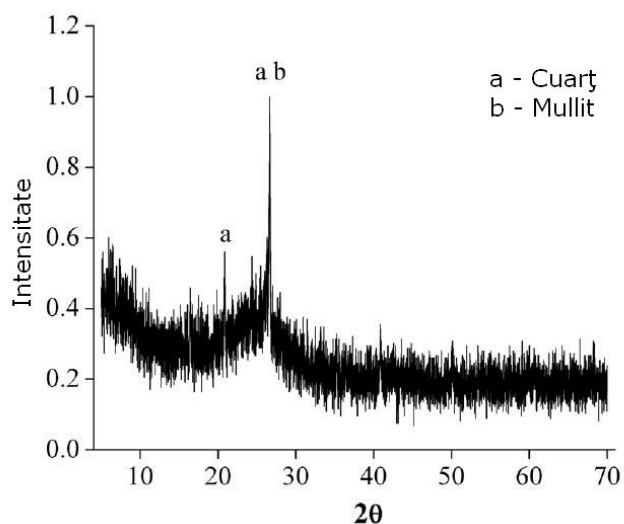


Figura 15. Spectrul de difracție RX pentru o cenușă de arzător

Alături de aceasta pot apărea cantități variabile de mullit și cuarț, gehlenit, feldspat plagioclaz și feldspat de potasiu, anortit, clinopiroxen, calcit, hematit, magnetit, etc.

Utilizarea cenușilor a început încă din perioada romană, când acestea erau utilizate în construcția apeductelor sau a unor clădiri monumentale (Colosseum). La ora actuală ele reprezintă o categorie de deșeuri având un impact ecologic major datorită cantităților mari în care sunt generate. În tabelul 8 este prezentată o imagine de ansamblu a cantităților de deșeuri provenite de la arderea cărbunilor, generate și respectiv refolosite în diverse regiuni ale lumii.

Tabel 8. Statistica gererării și respectiv reutilizării deșeurilor provenite din arderea cărbunilor

Țara / Regiunea	Deșeuri generate [mil. tone]	Deșeuri 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 deșeuri generate prin arderea cărbunilor este prezentată în figura 16.

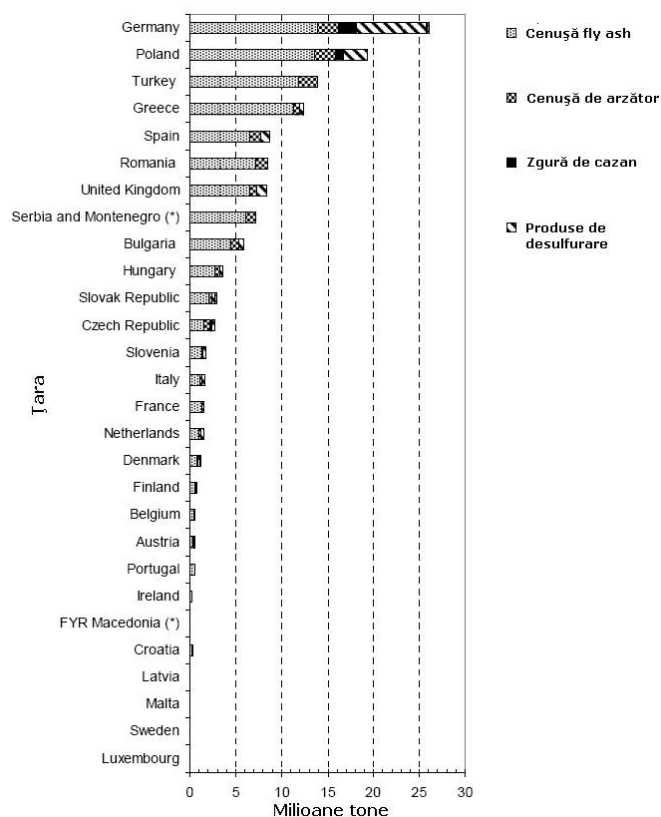


Figura 16. Tipuri de deșeuri generate la arderea cărbunilor în țările europene

Depozitarea cenușilor în halde prezintă o serie de inconveniente:

- ocupă suprafețe de teren importante care sunt astfel scoase din circuitul agricol;
- 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 este prezentată în figura 17.

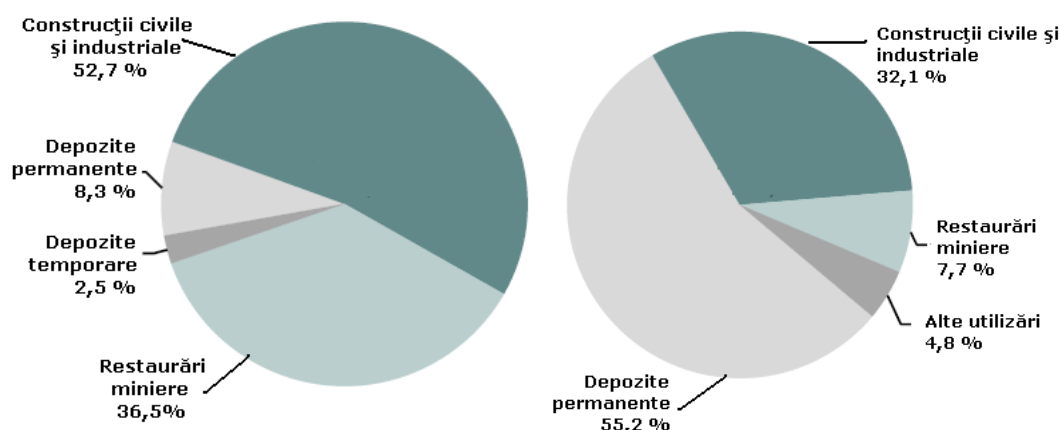


Figura 17. Direcțiile de valorificare a deșeurilor rezultate din arderea cărbunilor în Europa (EU15) și respectiv SUA

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;
 - 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.

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. De asemenea, prin înlocuirea parțială (în proporție de până la 35%) 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. 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. 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 freactice și de suprafață de către infiltrările conținând plumb, cadmiu, arsen, seleniu etc., solubilizate din cenuși de către apele meteorice.

Sticlele celulare reprezintă o clasă de sticle ușoare cu aspectul unui burete cu pori fini închiși sau cu pori de dimensiuni mari și deschiși. Datorită acestui aspect ea mai este denumită și sticlă spongioasă.

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.

Câteva dintre metodele abordate la pentru fabricarea sticlelor poroase sunt:

- dizolvarea unor fracțiuni solubile formate prin licație 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:

- agregate cu dimensiuni variate produse prin fragmentarea blocurilor sau plăcilor de sticlă spongioasă;
- blocuri, plăci sau profile, realizate prin spongiere în matrițe;
- peleți sferici produși în pat fluidizat, utilizați pentru panouri, dale etc.

Sticla celulară prezintă o serie de proprietăți și avantaje față de alte materiale utilizate în domeniul materialelor de construcții: materialul este ignifug, are proprietăți fonoizolante și electroizolante, este un bun termoizolant, absorbția de apă nu depășește în condiții normale 5% din volum, rezistă la atacul chimic al acizilor uzuali, este incompresibilă, are o perfectă stabilitate dimensională, fiind un material foarte ușor de prelucrat. Sticla celulară nu este atacată de microorganisme sau de rozătoare. Acest material rezistă la temperaturi cuprinse între -100°C și +430°C. Datorită unei bune rezistențe la compresiune (până la 1,375 N/mm²) este indicată pentru izolarea teraselor circulabile, a parcarilor și halelor industriale. Densitatea sticlei celulare variază între 375-875 Kg/m³, porozitatea între 68-85 %, iar conductivitatea termică între 0,10-0,24 W/mK. Se consideră că materialele care au o conductivitate mai mică de 0,25 W/mK sunt clasificate ca materiale izolatoare.

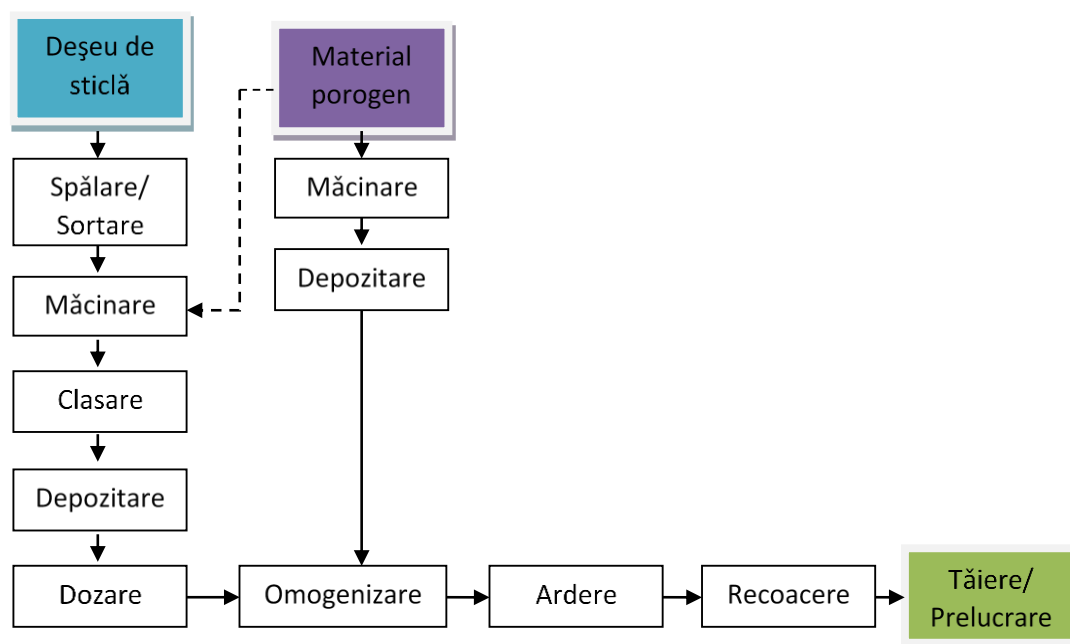


Figura 18. Schema procesul tehnologic de obținere a sticlei celulare

Ca materie primă pentru obținerea sticlei celulare se folosesc deșeuri de sticlă: cioburi de sticlă rezultate de la fabricarea geamurilor, a ambalajelor, a sticlei de menaj, a altor produse din sticlă, a deșeurilor din sticlă rezultate din demolari, a deșeurilor de sticlă din gospodării etc, indiferent de culoare, marime, formă sau contaminare. În general sticla conține: 70-73% SiO₂; 1-3% Al₂O₃; 0,1-0,5% Fe₂O₃; 13-15% Na₂O; 0-2% K₂O; 5-7% CaO și 3-5% MgO.

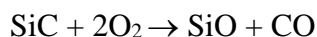
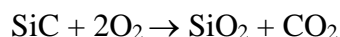
Pentru a putea fi prelucrate sub formă de sticlă celulară aceste deșeuri/cioburi de sticlă sunt concasate mai întâi până la dimensiuni de circa 1-2 mm, după care sunt măcinate în mori cu bile sau mojarate mecanic până la o finețe de 3000-4000 cm²/g. Dacă măcinarea are loc în mori cu bile, pentru o mai bună omogenizare a materiilor prime, se introduce în moară și agentul de spumare (SiC, cărbune etc.). Condiția esențială a agentului porogen (a generatorului de gaz) este ca degajarea de gaze să atingă intensitatea maximă la temperatura la care sticla este suficient de fluidă pentru a expanda. Amestecul rezultat este încălzit până la o temperatură la care acesta sinterizează, înmuindu-se, iar agentul de spumare este eliberat. Materiile prime se introduc în cuptor direct la 700 °C, iar în aproximativ 15 minute se ajunge la temperatura de 800-850 °C. Materialele se mențin la această temperatură maximă aproximativ 45 de minute după care sunt răcite rapid până la 650 °C pentru a se fixa structura celulară și se mențin la această temperatură pentru uniformizare aproximativ 25 de minute, apoi sunt răcite controlat pentru a reține bulele sau celulele formate de gaze și eliminarea tensiunilor interne. După răcire blocurile se prelucurează la dimensiunile și formele cerute de utilizatori.

– **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.

Deșeurile de sticlă folosite au provenit de la sticla de geam și respectiv partea conică a tubului cinescop. Compoziția oxidică a acestor sticle este prezentată în tabelul 1.

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, fiind și la ora actuală folosit pe scară largă în producția industrială a sticlei celulare. Avantajele SiC sunt date de posibilitatea de a controla cu precizie dimensiunile porilor și de asemenea de reproductibilitatea rezultatelor. Acțiunea porogenă a SiC se datorează oxidării acestuia.



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 SiO₂ (3) format prin oxidarea SiC, luciul fiind dat de indicele de refracție mai mare comparativ cu sticla învecinată.

Tabelul 9. Compoziția oxidică a deșeurilor de sticlă folosite [%]

Oxid	Geam	Con
SiO ₂	71,86	58,00
Na ₂ O	13,13	7,03
K ₂ O	0,02	8,57
CaO	9,23	3,64
MgO	5,64	2,18
BaO	-	3,47
PbO	-	12,99

Al ₂ O ₃	0,08	4,12
Fe ₂ O ₃	0,04	-

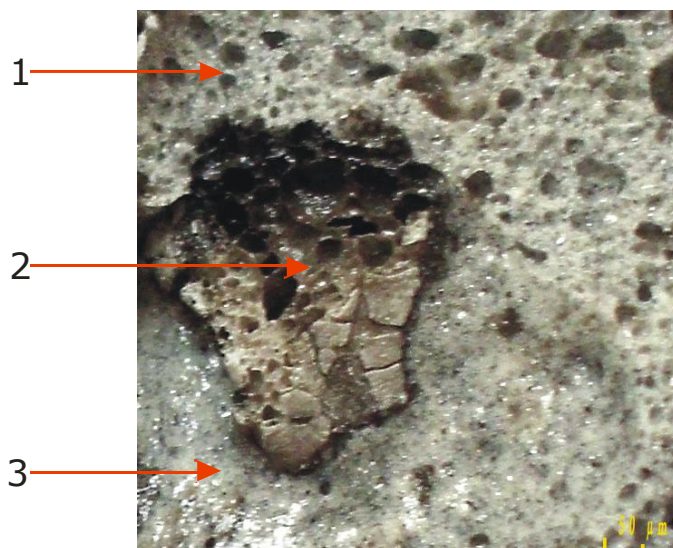


Figura 19. Granulă de SiC în curs de oxidare, imagine microscopică (mărire 100x), la temperatura de spongierie de 900°C.

Compoziția deșeurilor de sticlă utilizate este prezentată în tabelul 9. Rețetele de obținere a sticlelor spongioase realizate sunt prezentate în tabelul 10.

Tabelul 10. 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 la un raport material:bile:apă de 1:2:1, apoi uscate și clasate, fiind reținută pentru utilizare fracțiunea sub 100 μm. 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 matrițe 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 spongierie. 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 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.

– **Obținerea sticlei celulare din diverse deșuri de sticlă și cenușă de termocentrală**

Scopul acestei direcții de cercetare este acela de a valorifica deșeurile de sticlă de geam și respectiv tub cinescop (CRT) alături de cenușa de termocentrală “fly ash” utilizată ca material adsorbant sub forma unor produse vitroceramice poroase. Compoziția materiilor prime este prezentată în Tabelul 1, iar rețeta de obținere a maselor vitroceramice în Tabelul 11.

Tabelul 11. Rețete de obținere a maselor vitroceramice

Deșeu sticlă, %	Cenușă, %
80	20
70	30
60	40
50	50
40	60

Condițiile de preparare a amestecului sunt identice cu cele de obținere a materialelor vitroase, doar arderea se realizează la temperature mai ridicate de 800, 900 și 1000°C timp de 60 de minute.

Au fost sintetizate mase vitroceramice plecând de la deșuri de sticlă de geam și de tub cinescop alături de o cenușă de termocentrală tip „fly-ash” utilizată în prealabil ca mediu adsorbant pentru reținerea cromului dintr-o apă industrială uzată.

Probele au fost caracterizate din punct de vedere al proprietăților ceramice prin determinarea densității aparente și porozității aparente. Valorile obținute sunt cuprinse între 2,33-45,51%, depinzând de raportul masic între cele două deșuri și de temperatura de ardere. Stabilitatea chimică a probelor a fost exprimată prin rata de

solubilizare a acestora după 28 de zile în apă distilată. Valorile obținute confirmă buna rezistență la agresiune chimică a maselor vitroceramice sintetizate.

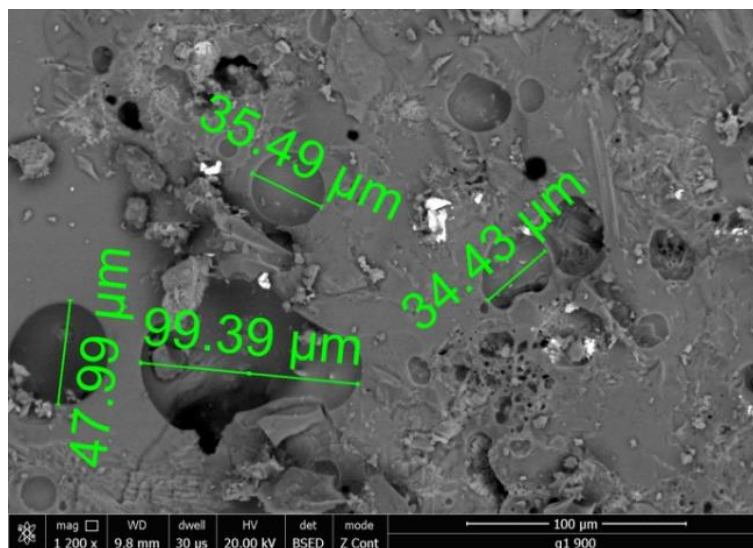


Figura 20. Structura microporoasă a probei conținând 80% deșeu de sticlă de geam arsă la 900°C

Creșterea cantității de cenușă pe seama scăderii deșeurii de sticlă duce la o creștere a ratei de solubilizare deoarece încapsularea acestuia în matricea vitroasă este mai slabă odată cu scăderea cantității de sticlă din compoziția maselor vitroceramice. Creșterea temperaturii de ardere duce la o scădere a ratei de solubilizare odată cu creșterea gradului de încapsulare asociat unei mai bune topiri a particulelor de sticlă. Capacitatea de imobilizare a ionilor de crom în matricea vitroceramică a fost determinată conform American Extraction Procedure Toxicity Test, folosind apă distilată ca mediu agresiv la termenul de 28 zile. Pierderile de crom, cuprinse între 0,0012-0,0177 % confirmă foarte buna încapsulare a cromului adsorbit pe suprafața particulelor de cenușă în matricea vitro-ceramică.

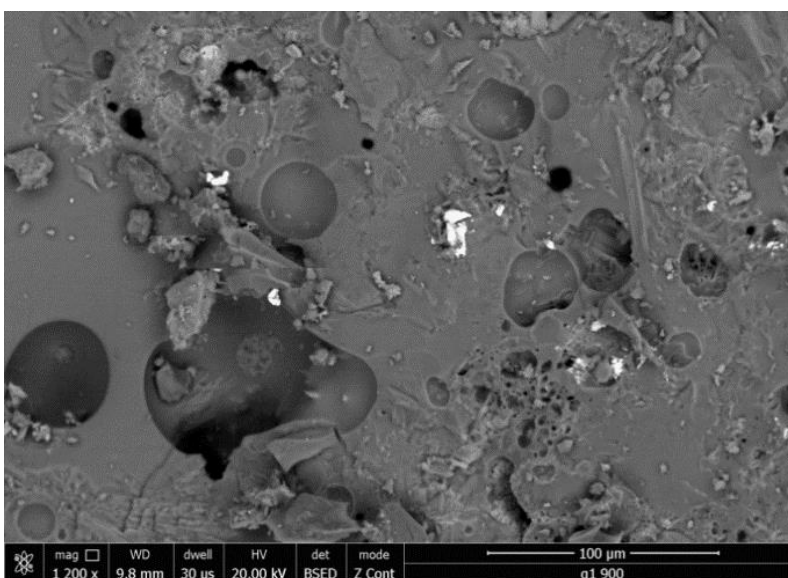
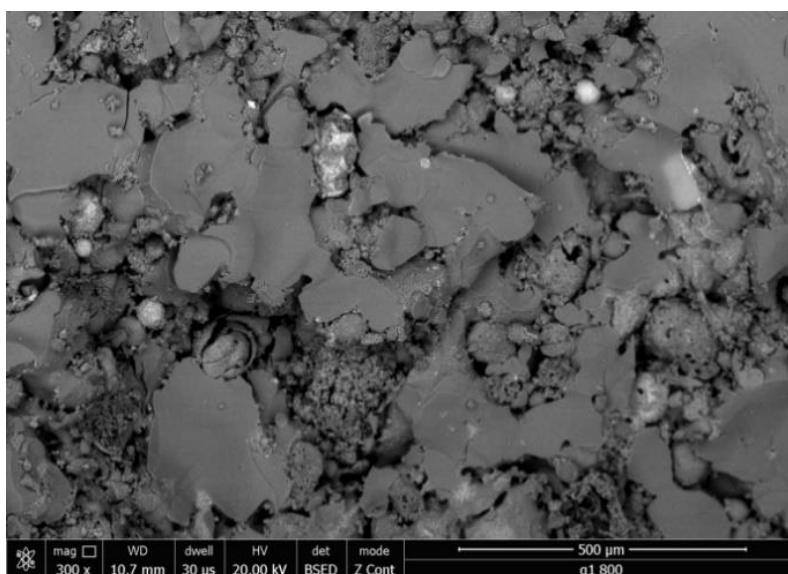


Figura 21. Imagini SEM ale probei conținând sticlă de geam în raport cenușă:sticlă de 20:80 la 800°C și respectiv 900°C

Rezultatele obținute confirmă viabilitatea soluției propuse pentru inertizarea prin vitroceramizare a deșeurilor de sticlă și respectiv a cenușii de tip „fly ash”, folosită în prealabil ca mediu adsorbant, cu obținerea unor mase vitroceramice având rezistențe chimice foarte bune în condiții economic avantajoase. Se observă o distribuție relativ uniformă a porilor având o dimensiune medie cuprinsă între 30-100 μm .

– Obținerea sticlei celulare din diverse 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 spongiere cu o alternativă mai ieftină, gipsul ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) provenit din matrițele ceramice de turnare uzate. Acesta este prezent ca fază unică cristalină în materialul matriței, așa cum rezultă din spectrul de difracție RX prezentat în figura 22.

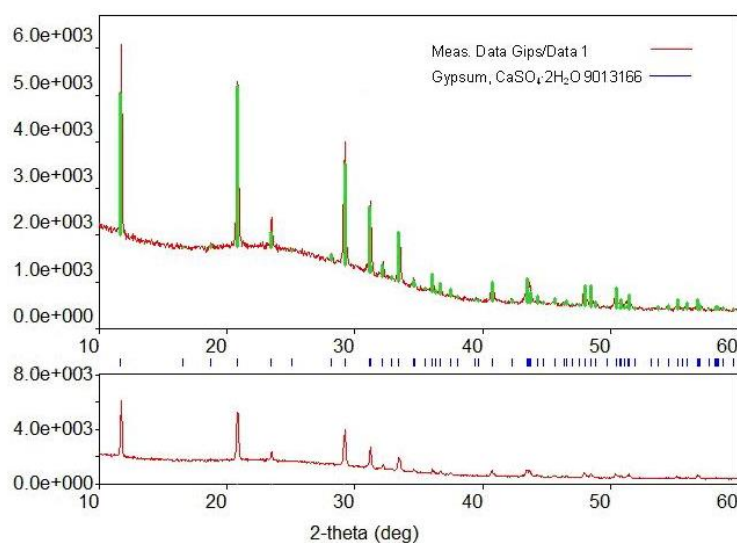


Figura 22. Spectrul de difracție RX pentru deșeul de gips folosit ca agent de spongiere

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 1.

Rețetele de obținere a sticlelor spongioase sintetizate sunt prezentate în tabelul 12.

Tabelul 12. Compoziția sticlelor spongioase sintetizate [%]

Proba	Deșeu sticlă		Deșeu gips
	Geam	Ambalaj	
1.1	96,97	-	3,03
1.2	-	96,97	3,03
2.1	94,12	-	5,88
2.2	-	94,12	5,88
3.1	91,43	-	8,57
3.2	-	91,43	8,57
4.1	88,89	-	11,11
4.2	-	88,89	11,11
5.1	84,21	-	15,79
5.2	-	84,21	15,79

Cilindrii obținuți 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 au fost 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 23 și 24 pentru probele 1.1 și 1.2.

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.



800°C



850°C



900°C



950°C

Figura 23. Secțiune transversală prin proba 1.1, supusă tratamentului de spongierie timp de 10 minute la 800°C, 850°C, 900°C și 950°C.



800°C



850°C



900°C



950°C

Figura 24. Secțiune transversală prin proba 1.2, supusă tratamentului de spongierie timp de 10 minute la 800°C, 850°C, 900°C și 950°C.

- **Obținerea maselor ceramic vitroase**

În vederea obținerii maselor ceramic vitroase, deșeurile au fost frite, măcinate umed 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.

Compoziția oxidică a caolinului de Bojidar utilizat este prezentată în tabelul 13.

Tabelul 13. Compoziția oxidică a caolinului de Bojidar [%]

Oxid	Caolin Bojidar
SiO ₂	49,29
Na ₂ O	0,14
K ₂ O	0,87
CaO	0,56
MgO	0,44
Al ₂ O ₃	35,18
Fe ₂ O ₃	0,78
TiO ₂	0,43
P.C.	12,31

Rețetele maselor ceramic vitroase obținute sunt prezentate în tabelele 14 și 15.

Omogenizarea s-a realizat într-o moară de laborator de tip Pulverisette la un raport material-bile-apă de 1:2:1.

Uscarea s-a realizat în etuvă la 120°C, timp de 6h.

Presarea a fost efectuată cu o presă tip Greisinger Electronics M.P 150 D, uniaxial cu o forță de 6 tf.

Tabelul 14. Rețete de obținere a maselor ceramic vitroase plecând de la deșeurile de sticlă de geam și caolin

Nr. probă	Sticlă geam [%]	Caolin [%]
P1	60	40
P2	70	30
P3	80	20

Tabelul 15. Rețete de obținere a maselor ceramic vitroase plecând de la deșeurile de sticlă de con și caolin

Nr. probă	Sticlă con [%]	Caolin [%]
P4	60	40
P5	70	30
P6	80	20

Masele ceramic vitroase au fost obținute după schema prezentată în figura 25.

Arderea s-a realizat într-un cuptor electric cu bare de silită la 900, 1000 și respectiv 1100°C, timp de 60 de minute. Probele obținute la diferite temperaturi de ardere sunt prezentate în figurile 26-28.

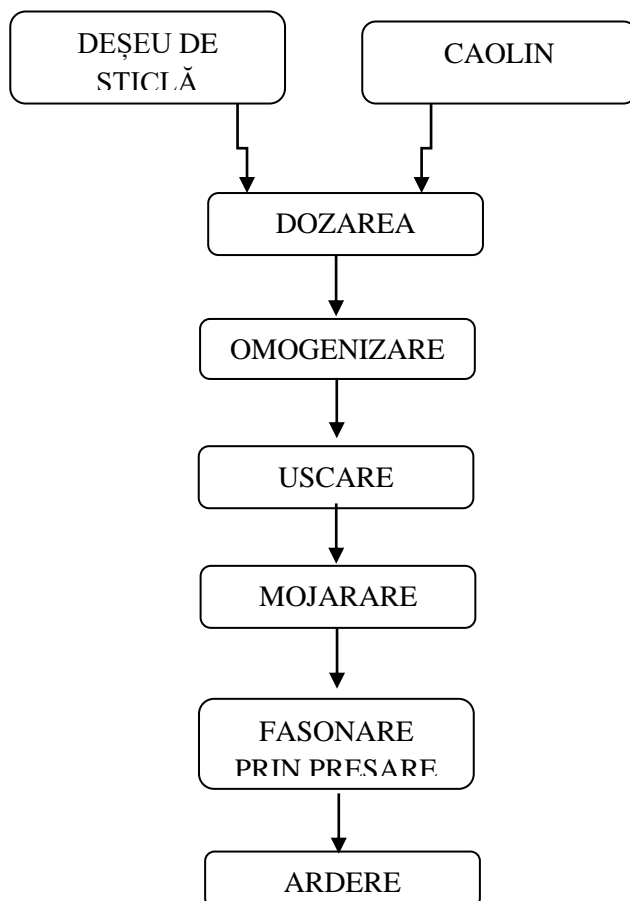


Figura 25. Fluxul tehnologic de obținere a produselor de ceramică vitroasă

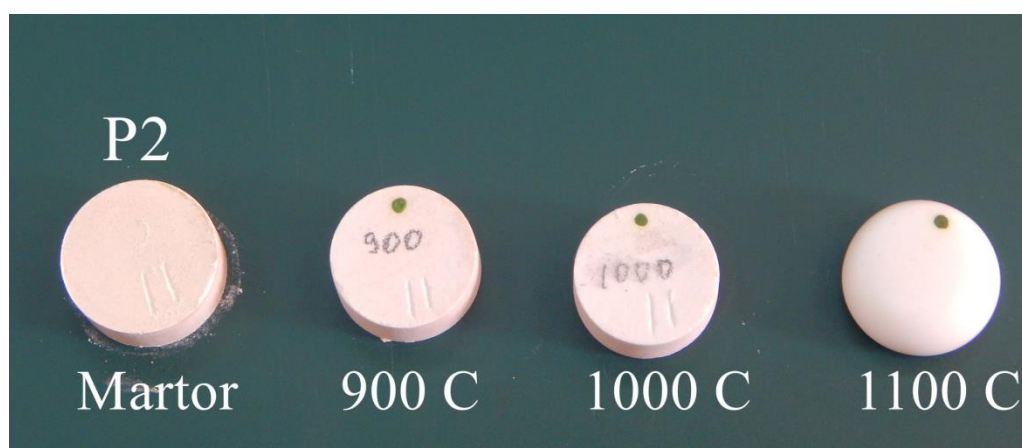
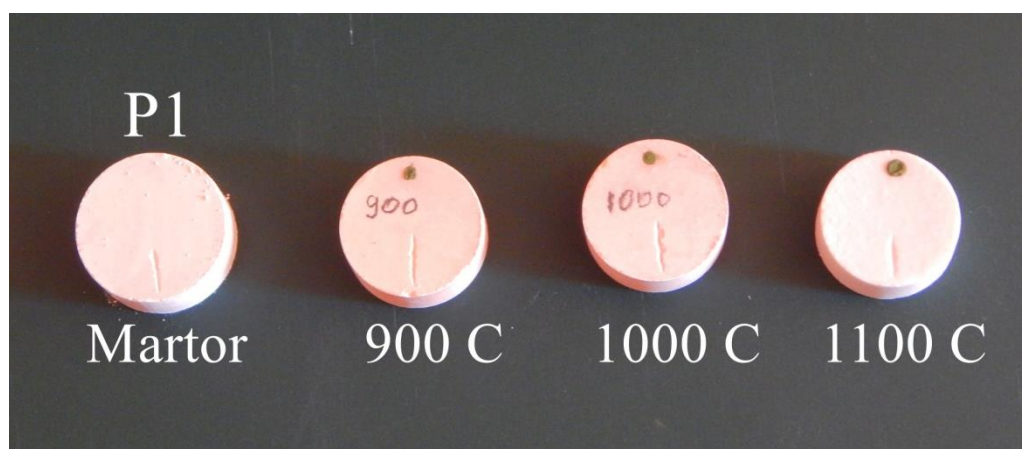


Figura 26. Masele ceramic-vitroase sintetizate la diferite temperaturi de ardere

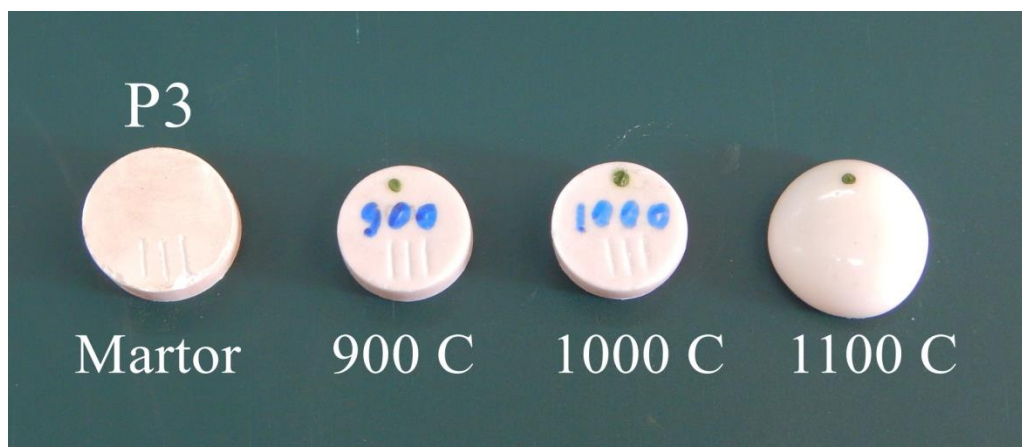


Figura 27. Masele ceramic-vitroase sintetizate la diferite temperaturi de ardere

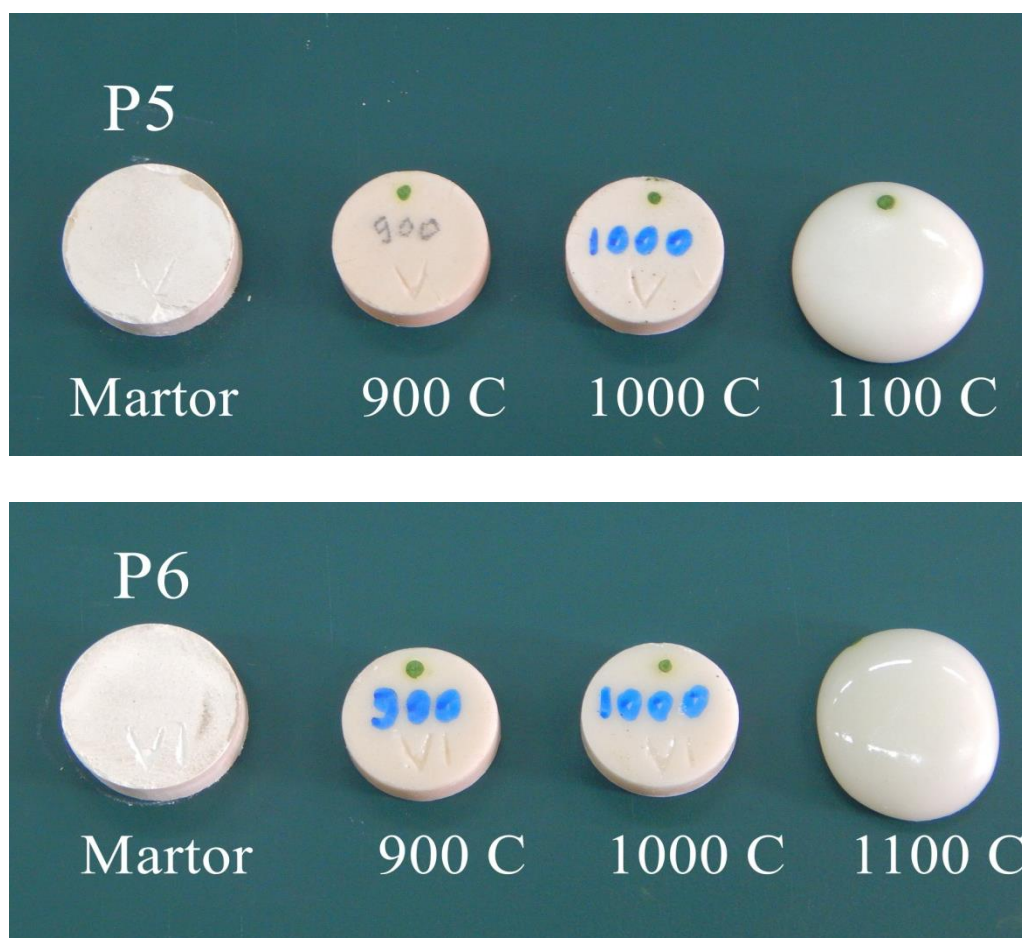


Figura 28. Masele ceramic-vitroase sintetizate la diferite temperaturi de ardere

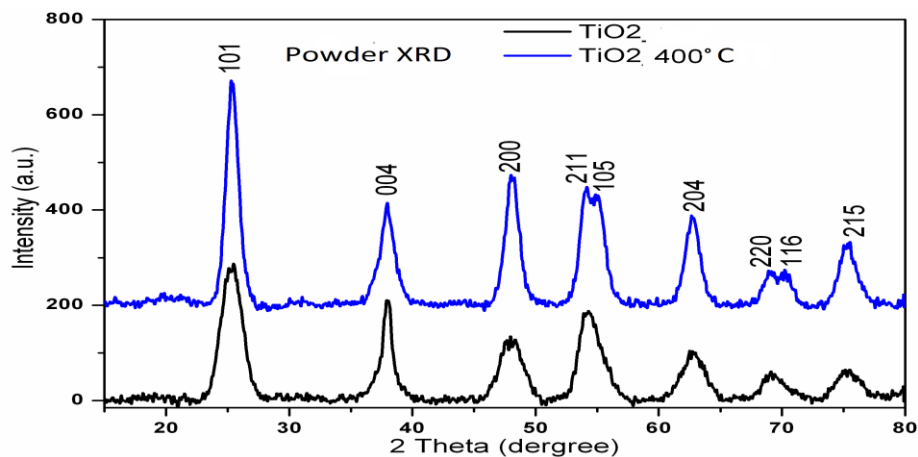
- Depunere de TiO_2 și WO_3 pe substrat de sticlă poroasă

Obținerea nanocristalelor de TiO_2 și WO_3 a fost realizată în autoclave mici de tip Morey, cu un volum de 300 cm^3 , prevăzute cu căptușeală de teflon. Sinteza a fost efectuată la temperaturi mai mici de 250°C și presiuni sub 100 bar, încălzirea făcându-se atât în etuve termostatate (Heraeus 6060UT, SNOL LFNE60), cât și în cuptoare clasice cu încălzire rezistivă comandate de PC prin intermediul de reglatoare de temperatură (Eurotherm 3504). Temperatura de sinteză (implicit presiunea) și pH-ul dictează faza cristalină și proprietățile fizico-chimice a produsului final. Sinteza a pornit de la geluri amorfe fie în apă distilată pură sau alcool, fie în prezența diferiților mineralizatori ca hidroxizi, cloruri, azotați sau fluoruri ale metalelor alcaline la diferite valori de pH.

Ca precursori pentru oxidul de titan au fost utilizați atât alcoxizi (alcoolați), cât și săruri ale titanului. Sinteza dioxidului de titan pur sau dopat a fost efectuată în mediu acid la diverse valori ale pH-ului, în funcție de caracteristici morfologice și structurale dorite ale produsului finit.

Pentru sinteza solvotermală a fazei anatas a TiO_2 s-a folosit un amestec de acid oleic (50 ml) și oleil amina (5 ml) agitate 30 minute la temperatura camerei (pentru omogenizare) apoi s-au adăugat 3 ml izopropoxid de titan continuându-se agitarea încă 30 min. Amestecul a fost transferat într-o autoclavă din oțel inox prevăzută cu căptușeala de Teflon, închisă ermetic și apoi introdusă în etuva la 180°C . Autoclava a fost menținută la această temperatură timp de 12 ore, iar răcirea s-a făcut lent până la temperatura camerei. Suspensia obținută a fost spălată de mai multe ori cu alcool etilic și cu apă distilată, precipitatul a fost separat prin filtrare și apoi uscat în etuvă la 80°C timp de 4 ore.

Analiza XRD (X'Pert PRO – PANalitical) a pulberii obținute indică faza anatas a TiO_2 (exclusiv). În aceeași autoclava în care sa făcut sinteza solvotermală a fost introdusă și sticla FTO, spălată cu alcool și apă și uscată în etuvă odată cu pulberea. Pentru respectarea aceluiași condiții i sa aplicat un tratament termic la 400°C timp de 2 ore (alături de o parte din pulbere obținută anterior).



Samples	Temperature (°C)	Lattice parameters			Cell Volume $V / 10^6 \text{ pm}^3$	Crystallite Size Å	Space group (No.)
		a	b	c			
TiO ₂	180	4.65	4.65	2.61	56.57	60.9	P 42/mnm
TiO ₂	400	4.64	4.64	2.61	56.3	97.7	P 42/mnm

Figura 29. Analiza XRD a pulberii de TiO₂ obținut solvotermal

Imaginile pulberii de TiO₂ înregistrată cu microscopul electronic de scanare SEM Inspect S (FEI) precum și imaginile 2 și 3D înregistrate cu platforma MultiView 1000 sunt prezentate în Figura 30.

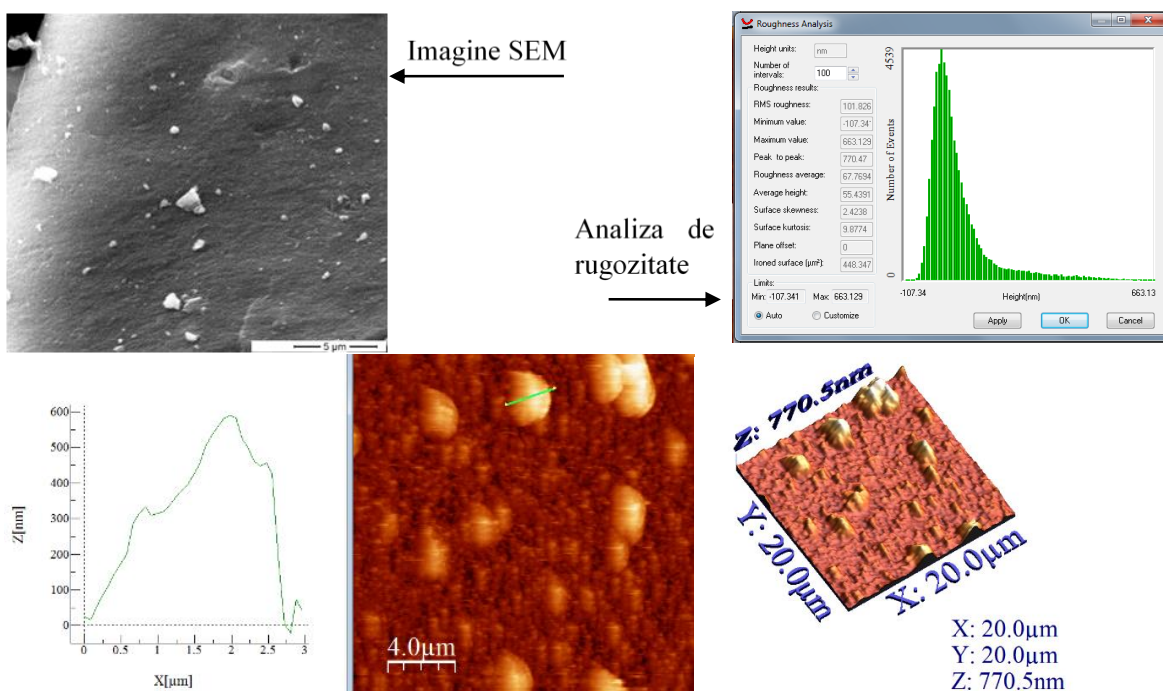
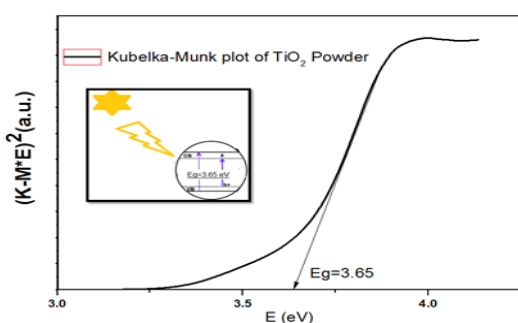


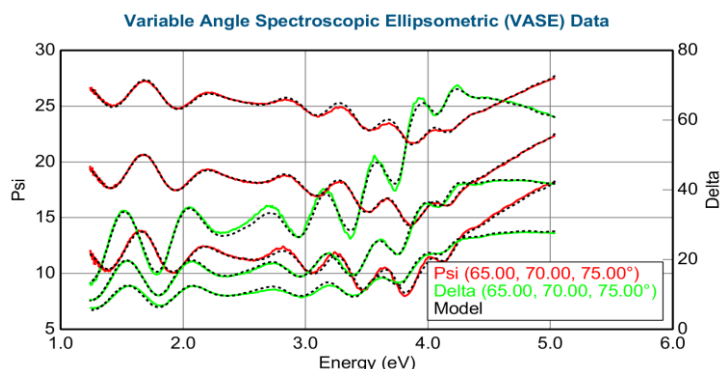
Figura 30. Imaginile SEM, 2D și 3D ale filmului de TiO₂ obținut solvotermal înregistrate cu AFM

Topografia AFM a filmului prezintă particule fine grupate în grupuri, iar maximul de distribuție a înălțimii filmului TiO₂ prezintă un maxim, asemănător cu cel Gaussian, care se reflectă în rugozitatea RMS a filmelor.

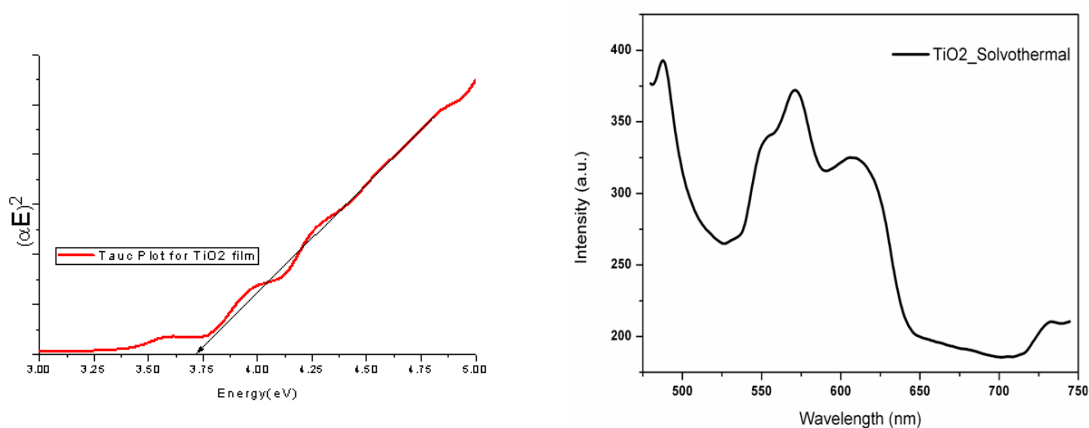


Banda interzisă a pulberii de TiO₂ rezultată din spectrele UV-VIS (λ_{max} 950) după plotarea cu funcția Kubelka-Munk este de 3,65 eV.

Elipsometria spectroscopică cu unghi variabil (VASE) a fost utilizată pentru a determina proprietățile optice ale filmului de TiO₂. Unghiurile elipsometrice dependente de energie Ψ și Δ au fost înregistrate pentru 3 unghiuri. Măsurarea fost efectuată în intervalul spectral 1,24-5 eV la unghiuri de 65-70-75°. Stratul TiO₂ este aproximat printr-o funcție B-spline consistentă Kramers-Kronig.



Spectrele de fotoemisie și fotoexcitare au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Perkin Elmer LS55, utilizând un accesoriu special pentru probe solide pulbere.



Rezultatele obținute până în prezent sugerează că utilizarea materialului sintetizat pentru integrarea sa în matrice vitroasă (în volum și/sau doar pe suprafață), în special în sticla celulară utilizată în tehnologia materialelor de construcție prietenoase cu mediul, va ameliora și îmbunătății proprietățile acestuia, conferindu-i și noi proprietăți foarte utile ce urmează a fi investigate în etapele viitoare.

Oxidului de wolfram a fost obținut prin descompunerea termică a acidului wolframic la temperatura de 700 grade (timp de calcinare 2 h). Pulberea obținută a fost caracterizată prin difracție de raze X (X'Pert PRO – PANalitical) difractograma fiind prezentată în Figura 31.

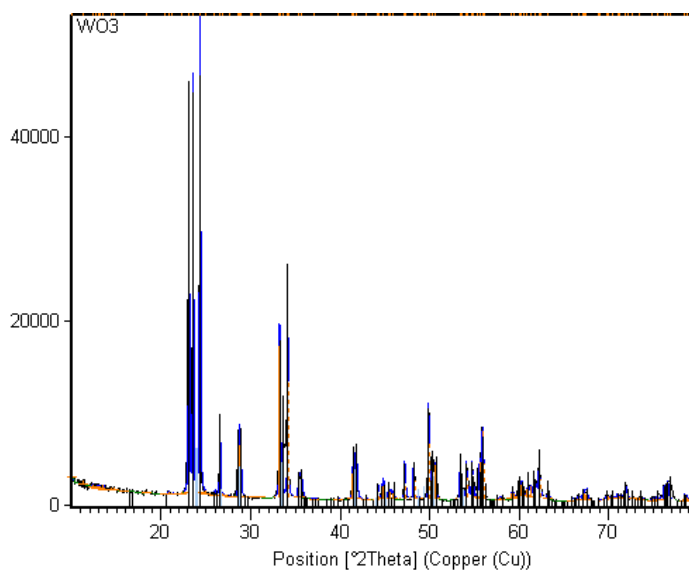


Figura 31. Difractograma oxidului de wolfram obținut

Probele de TiO_2 și WO_3 obținute au fost utilizate pentru a fi depuse pe suprafață sau incorporate în compoziția inițială pentru obținerea sticlei poroase.

Probele obținute de către colectivul **UPT** din deșeurii de sticlă și cenușă de termocentrală (ca agent de spumare) au fost tăiate în plăcuțe pe care s-a depus soluție de TiO_2 și WO_3 . Pentru referință, TiO_2 -ul a fost depus și pe o placuță de cuarț.

Plăcuțele de sticlă celulară și de cuarț au fost imersate în suspensie de TiO_2 respectiv WO_3 de concentrație 2% în apă:etilen glicol (1:1 vol.) timp de 10 minute după care au fost uscate în etuvă și apoi tratate termic. Probele au fost tratate termic la $900\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 30 de minute cu o rată de creștere a temperaturii de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Imagini foto (Figura 32) pentru plăcuțele de sticlă poroasă pe care au fost depuși următorii compuși: TiO_2 și WO_3 .

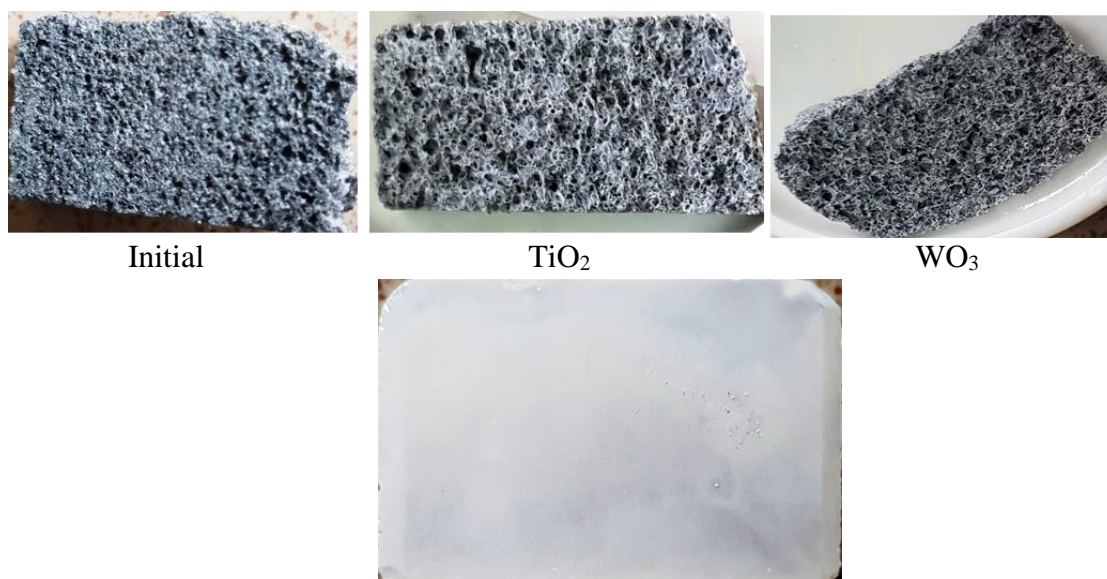


Figura 32. Imagine foto TiO_2 depus pe suport de cuarț

În vederea obținerii sticlei poroase cu TiO_2 și WO_3 înglobat în volum s-au utilizat următorii precursori: cuarț:coaja de ou: $\text{Na}_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} 12\text{H}_2\text{O}$ în raport 2:2:1 (trecute prin sită de 0,16 mm), la care s-a adăugat 10% WO_3 , 10% TiO_2 anatas, respectiv 10% TiO_2 industrial.

Toate probele au fost mojarate cu adaus de etilen glicol pentru omogenizare în vederea obținerii de pastile. Amestecurile s-au presat la presa de mână cu diametrul camerei de pastilare de 5mm și grosimea variabilă, în funcție de cantitatea de materie primă (3-5mm).

Probele au fost calcinate la 850 °C timp de 30 de minute cu rata de creștere a temperaturii în cuptor de 10 °C pe minut.

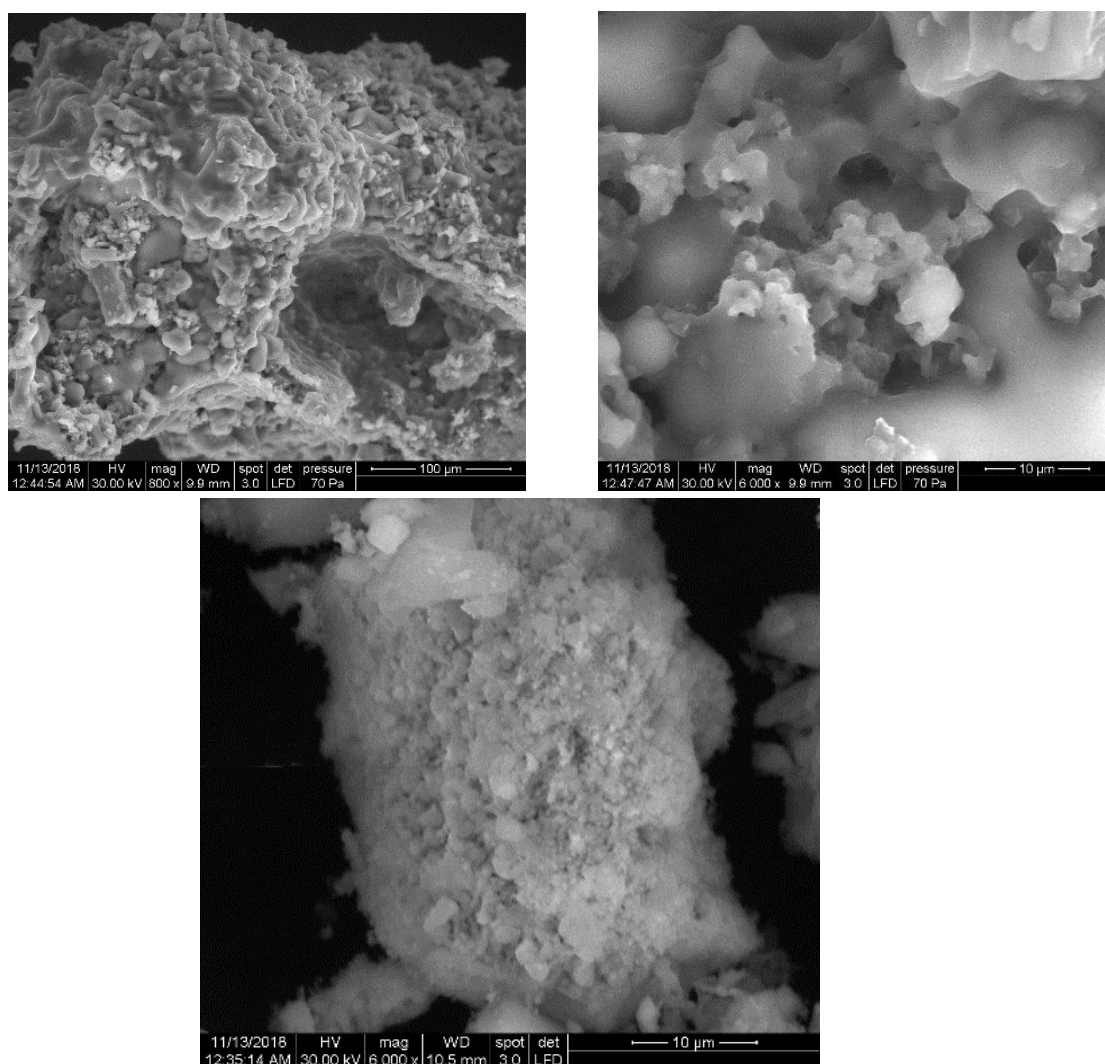


Figura 33. Imagini SEM ale probelor obținute

Un alt set de probe a utilizat sticlă de ambalaj măcinată în moara cu bile sortată după dimensiuni: 0,036 mm, 0,09 mm și 0,16 mm. Pentru fiecare dimensiune a sticlei s-au preparat 3 probe în care s-au folosit diverse concentrații de coaja de ou (5%, 10% și 15%) cu dimensiuni sub 0,16 mm. Probele au fost mojarate, pastilate cu adaus de etilenglicol și calcinate.

Având în vedere ca probele obținute nu au fost omogene și unele au prezentat goluri foarte mari, a fost preparată o altă serie de probe în care s-a folosit sticla și coaja de ou trecută prin sita de 0,036 mm la care s-a adăugat etilenglicol și 5% TiO₂ anatas, respectiv 5% WO₃. S-au realizat 3 pastile care au fost calcinate la 900 °C timp de 30 de min.



Figura 34. Pastile puse la calcinat la 900 °C timp de 30 de min