

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

TEZĂ DE ABILITARE

Imobilizarea și valorificarea deșeurilor solide în matrici vitroase și vitroceramice în contextul conceptului de economie circulară

Domeniu: Ingineria mediului

Dr. ing. Cosmin Nicolae Vancea

2023

REZUMAT

Teza de abilitare cu titlul “*Imobilizarea și valorificarea deșeurilor solide în matrici vitroase și vitroceramice în contextul conceptului de economie circulară*” prezintă activitatea științifică și de cercetare susținută în perioada ulterioară susținerii tezei de doctorat, când am obținut titlul științific de doctor în domeniul în domeniul Ingineria Materialelor, în baza Ordinului Ministrului Educației și Cercetării nr. 165, din 07.04.2014.

Teza de abilitare este structurată pe două părți, având la bază 10 articole științifice principale publicate ca prim autor sau autor de corespondență, în reviste indexate în baza de date Web of Science sau în alte baze de date internaționale.

În *prima parte a tezei de abilitare* sunt prezentate principale realizări profesionale, științifice și academice obținute după acordarea titlului de doctor inginer.

Direcțiile de cercetare aprofundate și dezvoltate în perioada postdoctorală reprezintă o continuare a cercetărilor efectuate în teza de doctorat, fiind în strânsă legătură cu domeniile ingineriei chimice și ingineriei mediului. Principalul obiectiv al activității de cercetare științifică, în care am fost implicat, a fost imobilizarea unor deșeuri industriale și municipale în matrici vitroase, ceramice sau vitroceramice și valorificarea materialelor rezultate ca produse marketabile.

Problema generării deșeurilor, indiferent de originea lor casnică sau industrială, este una dintre cele mai stringente probleme ale timpului nostru. Deșeurile devin din ce în ce mai concentrate în orașe din cauza creșterii populației și a urbanizării. Pe măsură ce veniturile și puterea de cheltuieli ale oamenilor cresc, aceștia consumă mai multe produse, ceea ce are ca rezultat producerea mai multor deșeuri. Gestionarea necorespunzătoare a deșeurilor duce la contaminarea aerului, a solului, a apelor de suprafață și a celor subterane cu impact direct asupra sănătății umane. Soluția incinerării deșeurilor poate duce în multe situații la eliberarea în atmosferă a unor substanțe toxice cum ar fi PCDD (polychlorinated dibenzop-dioxins) și PCDF (polychlorinated dibenzofurans), a căror reținere din gazele de ardere implică costuri suplimentare. Depozitarea simplă sau controlată a acestora în rampe sau halde pe termen lung este neeficientă și are un impact negativ asupra mediului. Este esențială dezvoltarea unor soluții inovatoare de a transforma sistemul ecotehnologic, de a reduce generarea de deșeuri și dependența de materii prime și de a recicla deșeurile mai eficient. În acest sens conceptul de economie circulară prioritizează reducerea utilizării materiilor prime, creșterea duratei de viață și reutilizarea produselor și transformarea deșeurilor în resurse valoroase.

Pornind de la aceste premise în teza de abilitare au fost propuse o serie de alternative de inertizare a unor deșeuri în matrici ceramice, vitroase și vitroceramice cu obținerea de materiale noi cu aplicabilitate practică și valoare de piață.

Dintre deșeurile abordate menționez pe de-o parte deșeurile de sticlă de geam rezultate din demolări, de ambalaj provenite din colectarea selectivă a deșeurilor municipale și respectiv de tub cinescop rezultată prin colectarea televizoarelor și a monitoarelor aflate la sfârșitul ciclului de viață. Reciclarea acestora din urmă, legiferată de legea nr.42/2023 care transpune în legislația națională dispozițiile articolului 3 punct 16, articolului 11 din Directiva 2008/98/CE și ale articolului 4 din Directiva 2012/19/UE a Parlamentului European privind deșeurile de echipamente electrice și electronice, este legată de conținutul în oxizi de plumb și bariu cu potențial toxic din structura sticlei ce alcătuiește tubul. Alături de acestea au fost abordate nămolurile provenite atât din procesul de spălare a filtrelor folosite în etapele de deferizare și respectiv demanganizare din prima etapă de potabilizare a apelor subterane cât și cel rezultat din etapa de epurare biologică din procesul de epurare a apelor uzate. Alt grup de deșeuri studiat a fost cel al cenușilor, cenușa de electrofiltru – fly ash – provenită din arderea cărbunilor în termocentrală cât și o cenușă de lemn rezultată după ardere în gospodărie. În sfârșit, un ultim grup de deșeuri a fost reprezentat de medii de adsorbție epuizate, folosite în prealabil pentru eliminarea unor ioni periculoși din ape uzate.

Sinteza materialelor s-a realizat urmărind un flux tehnologic tipic ceramic care include ca principală etapă energofagă tratamentul termic necesar sinterizării, care stă la baza obținerii matricelor proiectate. Tratamentul termic specific fiecărui produs a fost condus în condiții de temperatură și timp economic avantajoase, pentru obținerea proprietăților fizico-chimice avute în vedere pentru materialele studiate.

Caracterizarea materialelor obținute s-a realizat ținând cont pe de-o parte de tipul materialului obținut și pe de altă parte de domeniul de aplicare avut în vedere pentru acesta.

Stabilitatea dimensională a materialelor realizate este afectată de procesele fizico-chimice ce au loc la tratament termic, cunoașterea acestora fiind esențială în proiectarea parametrilor dimensionali ai produsului finit.

Proprietățile ceramice ale materialelor obținute: densitatea aparentă, porozitatea aparentă și cea totală sunt proprietăți ce stau la baza folosirii produselor atât ca materiale termoizolante pentru anveloparea clădirilor cât și ca materiale filtrante și suporturi pentru catalizatori. Măsurarea porozității aparente a fost realizată prin metoda saturării cu lichid sub

vid, folosind apa deionizată, la temperatura de $20\pm 2^\circ\text{C}$ ca lichid de lucru. Porozitatea totală se calculează plecând de la densitatea geometrică a probei și respectiv densitatea materialului, măsurat prin metoda picnometrică.

Microstructura probelor determinată imagistic prin microscopie electronică de baleiaj, permite caracterizarea formei, dimensiunilor și a modului de interconectare a porilor, importantă pentru proiectarea produselor destinate filtrării, unde o structură bazată pe pori deschiși este esențială și respectiv plăcilor de pavaj exterior unde porii deschiși influențează negativ comportarea plăcilor la gelivitate.

Compoziția fazală a materialelor sintetizate, determinată prin difractometrie de raze X permite cunoașterea compușilor cristalini formați în produs după tratamentul termic, a căror contribuție la rezistențele mecanice finale ale produsului este esențială.

Rezistența chimică a materialelor obținute exprimată prin măsurarea stabilității hidrolitice, a stabilității chimice și respectiv și a imobilizării ionilor cu potențial periculos permite confirmarea viabilității soluțiilor propuse pentru imobilizarea deșeurilor considerate în matricele studiate. Stabilitatea hidrolitică este exprimată prin volumul de acid clorhidric necesar pentru titrarea alcaliilor solubilizate din sticlă. Stabilitatea chimică a materialelor sintetizate a fost apreciată prin măsurarea ratei de solubilizare a acestora în trei medii de extracție având pH 5,5, 7,0 și respectiv 8,5. Imobilizarea ionilor cu potențial periculos în matricea vitroceramică a fost apreciată prin măsurarea solubilizării acestora apă deionizată la o temperatură de $20\pm 2^\circ\text{C}$, analizele mediului de extracție fiind efectuate după 28 zile.

Rezistențele mecanice la compresiune ale probelor, dependente de structura și compoziția fazală a acestora, influențează direct aplicabilitatea materialelor realizate în domeniul dorit.

Conductivitatea termică a fost măsurată folosind metoda TLS (Transient Line Source) pentru materialele spongioase fiind proprietatea care definește aplicabilitatea produselor ca termoizolatori.

Activitatea chimică a fost determinată pentru materialele sintetizate cu aplicabilitate ca fertilizatori vitroși, aceasta simulând acțiunea compușilor organici eliberați de rădăcinile plantelor. Măsurarea acestora s-a realizat prin determinarea evoluției în timp a solubilității ionilor de fosfor, potasiu, mangan și fier, macro și respectiv micronutrienți esențiali pentru dezvoltarea plantelor.

Materiale ceramic vitroase obținute din deșeurile de sticlă de tub cinescop și cenușă de electrofiltru au fost sintetizate plecând de la deșeurile de tub cinescop (CRT), cenușă de electrofiltru și respectiv caolin de Bojidar, având ca domeniu de aplicare pavajul exterior. Materialele obținute prezintă o bună stabilitate dimensională, influențată pozitiv de creșterea cantității de deșeurile folosite și negativ de temperatura de tratament termic. Proprietățile ceramice – porozitatea aparentă și densitatea aparentă - sunt influențate de temperatura de ardere, creșterea acesteia având un efect de densificare a matricei vitroceramice. Analiza morfo-structurală a pus în evidență faptul că structura poroasă a acestor materiale este formată preponderent din pori închiși. Stabilitatea chimică a probelor realizate este foarte bună, acestea inertizând complet ionii de bariu și plumb cu potențial toxic aduși cu deșeurile de sticlă de tub cinescop în matricea vitroceramică. Rezistențele mecanice la compresiune sunt comparabile datele din literatură pentru materiale cu destinație similară ținând cont de criteriul economic de ardere la temperaturi mai scăzute comparativ cu cele folosite industrial cu scopul de a reduce consumul de energie și impactul asupra mediului. În urma cercetărilor efectuate, se poate concluziona că alternativa de reciclare propusă pentru obținerea de pavaje exterioare este fezabilă.

Materiale ceramic vitroase aluminoase obținute prin reciclarea deșeurilor de sticlă de ambalaj au fost realizate folosind alături de deșeurile de sticlă menționat hidroxid de aluminiu ca sursă de Al_2O_3 . Destinația avută în vedere pentru probele obținute este ca suport pentru catalizatori, cărămizi refractare sau filtre pentru metale topite. Materialele obținute prezintă o bună stabilitate dimensională influențată pozitiv de raportul deșeu de sticlă/alumină și negativ de creșterea temperaturii de sinterizare. Porozitatea aparentă a probelor și respectiv densitatea aparentă a acestora este afectată negativ de creșterea temperaturii de ardere și a cantității de deșeu de sticlă integrat în compoziția lor. Structura acestora este formată preponderent din pori deschiși, fiind favorabilă utilizărilor avute în vedere. Stabilitatea chimică a acestor materiale este foarte bună, creșterea temperaturii de sinteză și a cantității de deșeu de sticlă având un efect pozitiv. Rezistențele mecanice la compresiune ale probelor obținute sunt comparabile cu cele menționate în literatură pentru materiale cu destinație similară în condițiile în care probele sintetizate au fost realizate la temperaturi de ardere mai scăzute comparativ cu cele utilizate industrial în sinteza ceramicilor aluminoase. Rezultatele obținute sugerează că varianta de reciclare propusă pentru obținerea de suporturi pentru catalizatori, cărămizi refractare sau filtre pentru metale topite este viabilă.

Materiale ceramic vitroase obținute prin reciclarea deșeurilor de sticlă de tub cinescop și a deșeurilor de la deferizarea apei au fost realizate folosind alături de cele două deșeuri menționate caolinul de Bojidar. Materialele obținute sunt destinate placajului interior de acoperire. Nămolul provenit din spălarea filtrelor folosite la etapa de deferizare în procesul de potabilizare a apelor subterane a fost calcinat înainte de a fi folosit în sinteze. Materialele obținute prezintă o bună stabilitate dimensională, substituirea deșeurilor de tub cinescop cu deșeurile de deferizare ducând la o reducere a contracției la ardere a probelor. Atât porozitatea aparentă cât și densitatea aparentă depind de raportul între cele două deșeuri propuse spre reciclare, utilizarea deșeurilor de sticlă CRT în defavoarea celui de deferizare conducând la o scădere a porozității matricei vitroceramice. Stabilitatea chimică a materialelor realizate este foarte bună, acestea inertizând complet ionii de bariu și plumb cu potențial toxic în matricea vitroceramică. Solubilizarea ionilor de fier din aceste probe este foarte redusă, sub 0,0017% din fierul total adus cu deșeurile de deferizare. Cercetările efectuate confirmă viabilitatea alternativei de reciclare propusă pentru obținerea unor placaje ceramice de acoperire.

Materiale ceramic vitroase obținute prin reciclarea deșeurilor de sticlă de ambalaj și a deșeurilor de la deferizarea apei. Sinteza acestor materiale a plecat de la cele două deșeuri menționate, folosite alături de caolinul de Bojidar, domeniul de aplicabilitate avut în vedere fiind placajul interior de acoperire. Stabilitatea dimensională a materialelor sintetizate este afectată pozitiv de raportul deșeurilor de deferizare/deșeurilor de sticlă și negativ de creșterea temperaturii de obținere. Substituirea acestuia cu deșeurile de sticlă duce la scăderea porozității aparente și creșterea densității aparente a probelor. Stabilitatea hidrolitică a acestor materiale este bună, fiind favorizată de creșterea cantității de deșeurile de deferizare folosite. Solubilizarea ionilor de fier din aceste matrici este foarte redusă, sub 0,0023% din cantitatea totală. Studiul realizat sugerează ca viabilă soluția de reciclare propusă având ca destinație obținerea unor placaje de acoperire interioară.

Sticle celulare obținute prin inertizarea unui material compozit (CAM) epuizat folosit pentru adsorbția arsenului din ape uzate. Aceste materiale au fost sintetizate cu scopul de a inertiza un deșeu periculos: un material compozit adsorbant epuizat folosit pentru reținerea arsenului din ape uzate. Sticlele obținute sunt proiectate ca materiale termoizolante destinate termosistemelor pentru clădiri rezidențiale. Alături de acest deșeu, au fost utilizate două deșeuri de sticlă, de geam și de tub cinescop și respectiv carbura de siliciu cu rol de agent porogen. Porozitatea aparentă a materialelor poroase obținute variază între 40,25 și 62,15%, fiind comparabilă cu cele menționate în lucrările anterioare fiind favorizată de folosirea deșeurilor de

sticlă de geam în detrimentul celui de tub cinescop. Structura microporoasă a probelor obținute depinde de raportul CAM:SiC. Utilizarea deșeurii de geam ca precursor generează o microstructură mai omogenă cu pori mai mici în comparație cu sticla obținută din deșeurii CRT. Stabilitatea hidrolitică a sticlelor spongioase sintetizate corespunde claselor de stabilitate de la HGB1 la HGB3 conform ISO 719-1985. Imobilizarea ionilor de arsen și fier aduși de material compozit adsorbant epuizat în matricea vitroasă a fost extrem de bună. Cantitatea de ioni de fier solubilizată din toate probele studiate, indiferent de pH-ul mediului și timpul considerat este foarte redusă. Conductivitatea termică a sticlelor celulare studiate califică aceste materiale ca izolatori termici cu $\lambda < 0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Folosirea deșeurii de sticlă de geam duce la obținerea unor sticle superioare din punct de vedere al capacității de termoizolare comparativ cu cele obținute din deșeu de sticlă CRT. Rezultatele menționate sugerează ca viabilă soluția de reciclare propusă pentru obținerea de sticle celulare.

Inertizarea în matrice ceramic vitroase a unor amestecuri reactive epuizate provenite din îndepărtarea Cr(VI) cu Fe⁰ în experimente pe coloană. Aceste materiale au fost sintetizate cu scopul de a imobiliza amestecurile reactive epuizate alături de caolinul de Bojidar și deșeurii de sticlă de geam și respectiv tub cinescop. Aceste materiale sunt destinate realizării de suporturi ceramice de ardere și obiectelor decorative. Porozitatea aparentă a probelor este influențată de tipul de deșeu de sticlă utilizat ca precursor și de raportul nisip/caolin. Structură microporoasă a matricelor vitroceramice este caracterizată printr-o distribuție relativ uniformă a porilor cu dimensiuni micrometrice. Toate materialele studiate prezintă o foarte bună stabilitate chimică și o foarte bună imobilizare a ionilor de crom și fier. Cercetările prezentate confirmă viabilitatea alternativei propuse în vederea obținerii de materiale destinate suporturilor ceramice și obiectelor decorative ambientale.

Inertizarea în matrice vitroase a amestecurilor reactive epuizate provenite din îndepărtarea Cr(VI) cu Fe⁰ în experimente pe coloană. Imobilizarea amestecurilor reactive epuizate s-a realizat folosind două deșeurii de sticlă, de geam și respectiv de tub cinescop alături de borax introdus ca flux pentru a îmbunătăți fluiditatea sticlelor topite. Destinația luată în considerare este cea a glazurilor decorative. Sticlele sintetizate prezintă o foarte bună stabilitate hidrolitică, toate fiind încadrate în clasa de stabilitate HGB1, cea mai bună în conformitate cu ISO 719-1985. Toate materialele studiate prezintă o foarte bună stabilitate chimică mai ridicată față de mediile acid și neutre și respectiv mai scăzută în mediul bazic. Matricele vitroase sintetizate prezintă o foarte bună imobilizare a cromului și fierului, folosirea deșeurii de CRT având un efect mai favorabil comparativ cu cel de sticlă de geam. Rezultatele prezentate susțin

viabilitatea soluției propuse pentru obținerea unor sticle destinate obținerii unor glazuri decorative.

Noi matrici vitroceramice pentru imobilizarea unor deșeuri de crom sintetizate cu scopul de a inertiza un deșeu periculos: un material argilos epuizat – caolin de Bojidar – folosit în prealabil ca adsorbant pentru reținerea cromului din ape uzate. Alături de acest deșeu, pentru obținerea materialelor vitroceramice au fost utilizate două deșeuri de sticlă, de geam și de tub cinescop. Domeniul de aplicare propus pentru aceste materiale este ceramica de menaj și cea decorativă. Proprietățile ceramice ale probelor sintetizate sunt influențate de tipul de deșeu de sticlă utilizat, sticla CRT generează topituri mai fluide în comparație cu cele obținute cu folosind sticlă de geam, probele obținute având densități aparente mai mari și porozități aparente mai reduse. Rezistența mecanică la compresiune a probelor este afectată de temperatura de sinterizare, înregistrând cele mai ridicate valori în cazul probelor arse la 1000°C. Raportul sticla-caolin influențează rezistența la compresiune, cantități mai mari de sticla în matricea vitroceramică generează structuri mai fragile. Stabilitatea hidrolitică a produselor, conform ISO 719-1985, le clasează în grupele HGB1-HGB2, având rezistență foarte bună la apă. Probele obținute au prezentat un foarte bun efect de imobilizare a ionilor de crom în matricea vitroceramică. Studiul prezentat validează soluția de inertizare propusă cu aplicabilitate în obținerea ceramicii de menaj și decorative.

Fertilizatori vitroși obținuți din cenușa de la nămolul din stația de epurare, sintetizate cu scopul de a recupera și valorifica nămolul de epurare ca fertilizator vitros. Alături de acesta a fost folosit un alt deșeu - nămolul colectat de la o stație de tratare a apei potabile și respectiv reactivii cu puritate analitică $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2CO_3 și CuO , necesari corectării compoziției sticlelor obținute pentru a putea integra componentii nutritivi destinați plantelor. Cantitatea de deșeu care poate fi încorporată în sticlă este limitată în condițiile de sinteză utilizate, considerate avantajoase din punct de vedere economic. Studiul cinetic al solubilizării din sticlă a ionilor de potasiu, fosfor și fier, importanți în nutriția plantelor, a indicat efectul favorabil al fineței măcinării asupra eliberării ionilor din matricea vitroasă. Interpretarea datelor cinetice a fost realizată utilizând modelul de difuzie intraparticulă în două etape distincte: prima prin difuzie intraparticulă și a doua prin difuzie prin interfața particulă-mediu. Activitatea chimică și eficiența fertilizării a fost studiată pe planta de orz folosită ca bioindicator, prin evaluarea unor parametrii specifici: procentul de germinație, biomasa și lungimea plantelor. Rezultatele au evidențiat efectul favorabil asupra dezvoltării plantelor comparativ cu proba martor, validând soluția propusă de obținere a fertilizatorilor vitroși.

O soluție durabilă pentru obținerea îngrășămintelor din sticlă P-K-Mn din deșeuri ieftine și ușor disponibile, sintetizate reciclând două deșeuri ieftine și ușor accesibile, cenușa de lemn și respectiv cenușa rezultată în urma calcinării nămolului bogat în mangan rezultat din procesele de tratare a apei potabile provenită din sursele de apă subterană. Corecțiile compoziționale pentru asigurarea necesarului de fosfor și potasiu, ambii macronutrienți esențiali pentru plante, au fost realizate folosind $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și K_2CO_3 ca materii prime de puritate analitică, alături de cele două deșeuri. Studiul cinetic al solubilizării ionilor de potasiu, fosfor și mangan, importanți în nutriția plantelor a fost realizat folosind modelul de difuzie intraparticulă cu două etape distincte ale procesului de solubilizare a ionilor: difuzia prin golurile din rețeaua vitroasă și respectiv prin interfața particulă-mediu. Influența structurii matricei vitroase asupra comportamentului acestor îngrășăminte este subliniată de evoluția pH-ului în timp. Sticlele ultrafosfatice (raport O/P < 3) sunt mai susceptibile la degradarea prin hidroliză a rețelei vitroase, în timp ce sticlele metafosfatice (raport O/P = 3) având o structură mai stabilă, sunt mai puțin afectate de hidroliză. Compoziția sticlei este principalul factor care controlează solubilizarea nutrienților din matricea vitroasă. Aplicabilitatea practică a fertilizatorilor vitroși realizați a fost evidențiată de efectul pozitiv asupra parametrilor specifici de creștere a plantelor de orz, folosit ca bioindicator, ceea ce confirmă fezabilitatea soluției propuse.

Studiile prezentate în această teză au confirmat viabilitatea soluțiilor propuse pentru inertizarea deșeurilor considerate, în condiții economic avantajoase, cu obținerea unor materiale noi care pot fi valorificate ulterior.

Partea a doua a tezei de abilitare prezintă planul de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice, obiectivele propuse și direcțiile de cercetare viitoare.

Teza de abilitare se încheie cu 302 referințe bibliografice.

SUMMARY

The habilitation thesis with the title "*Towards a Circular Economy: Immobilization and Valorization of Solid Waste in Glass Ceramic and Glass Matrices*" presents the scientific and research activity conducted in the period after the defense of the doctoral thesis, when I obtained the scientific title of doctor in the field of Materials Engineering, based on Order of the Minister of Education and Research no. 165, from 04.07.2014.

The habilitation thesis is structured in two parts, based on 10 main scientific articles published as first author or corresponding author, in journals indexed in the Web of Science database or in other international databases.

First part of the habilitation thesis presents the main professional, scientific and academic achievements obtained after the award of the title of Doctor of Engineering.

The research directions deepened and developed during the postdoctoral period represent a continuation of the research carried out in the doctoral thesis, being closely related to the fields of chemical engineering and environmental engineering. The main objective of the scientific research activity, in which I was involved, was the immobilization of some industrial and municipal waste in vitreous, ceramic or glass-ceramic matrices and the valorization of the resulting materials as marketable products.

The waste generation, regardless of its domestic or industrial origin, is one of the most pressing problems of our time. Wastes become increasingly concentrated in cities due to population growth and urbanization. As people's incomes and spending power increase, they consume more products, generating more waste. Improper waste management leads to contamination of air, soil, surface and underground water with direct impact on human health. The waste incineration solution can, in many situations, lead to the release into the atmosphere of some toxic substances such as PCDD (polychlorinated dibenzop-dioxins) and PCDF (polychlorinated dibenzofurans), whose retention from the combustion gases involves additional costs. Their simple or controlled long-term storage in ramps or dumps is inefficient and has a negative impact on the environment. It is essential to develop innovative solutions to transform the eco-technological system, to reduce waste generation and dependence on raw materials and to recycle wastes more efficiently. In this sense, the circular economy concept prioritizes reducing the use of raw materials, increasing the lifespan and reuse of products, and turning waste into valuable resources.

Starting from these premises, the thesis proposes a series of alternatives for the immobilization of some waste in ceramic, glass ceramic and glass matrices which are the basis of new materials with practical applicability and market value.

Among the waste considered in this study, I mention, on the one hand, window glass waste resulting from demolitions, bottle glass wastes resulting from the selective collection of municipal waste and cathodic ray tubes (CRT) resulting from old televisions and monitors. The recycling of the latter, legislated by law no. 42/2023 which transposes into national legislation the dispositions of article 3 point 16, article 11 of Directive 2008/98/EC and of article 4 of Directive 2012/19/EU of the European Parliament regarding electrical and electronic equipment waste, is related to the content of potentially toxic lead and barium oxides from the CRT glass. Along with these, the sludges from both the process of washing the filters used in the deferrization and demanganization stages of the first stage of underground water potabilization, as well as the one resulting from the biological purification stage of the wastewater treatment process, were addressed. Another group of waste studied was that of ashes, fly ash from the coal burning in the thermal power plant, as well as wood ash resulting from burning in the household. Finally, a last group of waste was represented by exhausted adsorption materials, previously used for the removal of toxic ions from wastewater.

The synthesis was carried out following a typical ceramic technological flow that includes as the main energy-consuming stage the thermal treatment required for sintering, which is the basis for obtaining the designed materials. The heat treatment specific to each product was conducted in economically advantageous temperature and time conditions, in order to obtain the desired physico-chemical properties for the studied materials.

The materials characterization was carried out taking into account, on the one hand, the type of material obtained and, on the other hand, the field of application envisaged for it.

The dimensional stability of the materials made is affected by the physico-chemical processes that take place during heat treatment, its knowledge being essential in the design of the dimensional parameters of the finished product.

The ceramic properties of the obtained materials: the apparent density, the apparent porosity and the total porosity are essential properties for products applications both as heat-insulating materials for building envelopes and as filter materials and catalysts supports. The measurement of the apparent porosity was carried out by the liquid saturation method under vacuum, using deionized water, at a temperature of $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ as working liquid. The total porosity

is calculated starting from the geometric density of the sample and the material density, measured using the pycnometric method.

The samples microstructure determined by scanning electron microscopy, allows the characterization of the shape, dimensions and the interconnection between pores, important for the design of products intended for filtration, where a structure based on open pores is essential, and respectively of external paving slabs where the open pores negatively influence the materials freeze-thaw resistance.

The phase composition of the synthesized materials, determined by X-ray diffractometry, allows to know the crystalline compounds formed in the product after the heat treatment, important for their contribution to the product final mechanical resistance.

The materials chemical resistance calculated by measuring the hydrolytic stability, the chemical stability and the immobilization of potentially dangerous ions allows to confirm the viability of the proposed solutions for the immobilization of the considered waste in the studied matrices. The hydrolytic stability is expressed by the volume of hydrochloric acid required to titrate the solubilized alkali in the glass. The chemical stability of the synthesized materials was assessed by measuring their solubilization rate in three extraction media having pH 5.5, 7.0 and 8.5, respectively. The ions immobilization in the glass-ceramic matrix was assessed by measuring their solubilization in deionized water at a temperature of $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ performed after 28 days.

The samples mechanical compressive strengths, dependent on their structure and phase composition, directly influence the applicability of the materials made in the desired field.

Thermal conductivity was measured using the TLS (Transient Line Source) method for porous materials, being the property that defines the applicability of products as thermal insulators.

Chemical activity was determined for the synthesized materials with applicability as vitreous fertilizers, simulating the action of organic compounds released by plant roots. Its measurement was achieved by determining the evolution over time of the solubility of phosphorus, potassium, manganese and iron ions, respectively macro and micronutrients essential for plant development.

Glass ceramic materials obtained from CRT glass waste and fly ash were synthesized starting from the two mentioned wastes together with Bojidar kaolin, the obtained materials

being designed for outdoor pavement application field. The obtained samples present good dimensional stability, positively influenced by the increase in the waste amount and negatively by the heat treatment temperature. The ceramic properties - apparent porosity and apparent density - are influenced by the firing temperature, its increase having a densifying effect of the glass-ceramic matrix. The morpho-structural analysis highlighted the fact that the materials' porous structure is mainly composed of closed pores. The chemical stability is very good, the barium and lead ions brought with the CRT glass waste being completely immobilize in the glass ceramic matrix. The compression strength is comparable to the literature data for materials with a similar destination, taking into account the economic criterion of burning at lower temperatures compared to those used industrially with the aim of reducing energy consumption and the impact on the environment. It can be concluded that the proposed recycling alternative for obtaining outdoor pavements is feasible.

Alumina glass ceramic materials obtained by recycling bottle glass waste were synthesized using aluminum hydroxide as a source of Al_2O_3 alongside the recycled glass waste. The intended destinations for the obtained materials are support for catalysts, refractory bricks or filters for molten metals. The obtained samples have good dimensional stability, positively influenced by the waste glass/alumina ratio and negatively by the increase of the sintering temperature. The apparent porosity of the samples and their apparent density is negatively affected by the increase in the firing temperature and the amount of glass waste integrated into their composition. Their structure is based on an open pores network, favorable for the intended uses. The chemical stability of these materials is very good, increasing the firing temperature and the amount of waste glass having a positive effect. The compressive strengths of the obtained samples are comparable to those mentioned in the literature for materials with a similar purpose, considering that the synthesized samples were prepared at lower firing temperatures compared to those used industrially in the synthesis of alumina ceramics. The obtained results suggest that the proposed recycling option designed for catalysts, refractory bricks or filters for molten metals is viable.

Glass ceramic materials obtained by recycling kinescope tube glass waste and water deferrization waste were realized using Bojidar kaolin alongside the two mentioned wastes. The materials obtained are designed for the indoor pavement. The sludge from filters washing was calcinated before being used in synthesis. The obtained materials show good dimensional stability, the substitution of CRT waste with the deferrization waste leads to a reduction of the firing shrinkage. Both the apparent porosity and the apparent density depend on the ratio

between the two wastes proposed for recycling, the use of CRT waste in favor of the deferrization one leading to a decrease in the porosity of the glass-ceramic matrix. The materials chemical stability is very good, they completely immobilize the potentially toxic barium and lead ions in the glass-ceramic matrix. The solubilization of iron ions from these samples is very low, below 0.0017% of the total iron brought by the deferring waste. The researches carried out confirm the viability of the recycling alternative proposed to obtain indoor pavements.

Glass ceramic materials obtained by recycling bottle glass waste and water deferrization waste. The synthesis of these materials started from the two mentioned wastes, used together with the Bojidar kaolin, the considered applicability field being the indoor pavements. The dimensional stability of the synthesized materials is positively affected by the deferrization waste/glass waste ratio and negatively by the increase in the firing temperature. Its substitution with glass waste leads to a decrease of the samples' apparent porosity and an increase of the apparent density. The materials hydrolytic stability is good, being favored by the increase of the deferrization waste amount. The iron ions solubilization from these matrices is very low, below 0.0023% of the total amount. The study carried out suggests that the proposed recycling solution is feasible for indoor pavements.

Cellular glass as inertization alternative for the exhausted composite adsorption material resulted from the removal of arsenic from waste waters. These materials were designed to immobilize a hazardous waste, an exhausted composite adsorption material previously used to retain arsenic from wastewater. The obtained materials having heat-insulating properties are intended for residential buildings thermal envelopes. Along with this waste, two glass wastes, window and CRT, and silicon carbide as a porogenic agent were used. The apparent porosity of the obtained cellular materials varies between 40.25 and 62.15%, being comparable to those mentioned in previous works, being favored by the use of window glass waste instead of the CRT waste. The microporous structure of the obtained samples depends on the CAM:SiC ratio. The use of window waste as a precursor generates a more homogeneous microstructure with smaller pores compared to glass obtained from CRT waste. The hydrolytic stability of the synthesized foam glasses corresponds to the stability classes from HGB1 to HGB3 according to ISO 719-1985. The immobilization of arsenic and iron ions brought exhausted adsorbent in the vitreous matrix was extremely good. The amount of iron ions solubilized from all the studied samples, regardless of the pH of the medium and the time considered, is very low. The thermal conductivity of the studied cellular glasses qualifies these materials as thermal insulators with $\lambda < 0.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Using window waste leads to superior cellular glasses in terms of thermal

insulation capacity compared to those obtained from CRT glass waste. The mentioned results suggest that the proposed recycling solution for foam glass synthesis is viable.

Inertization in glass ceramic matrix of exhausted reactive mixtures resulted from the removal of Cr(VI) with Fe⁰ in continuous-flow system. These materials were synthesized using the exhausted adsorption reactive mixtures together with Bojidar kaolin and window glass waste and CRT waste. These materials are designed for ceramic firing supports and decorative objects. The apparent porosity of the samples is influenced by the type of waste glass used as precursor and the sand/kaolin ratio. The microporous structure of glass-ceramic matrices is characterized by a relatively uniform distribution of pores with micrometric sizes. All the studied materials show a very good chemical stability and a very good chromium and iron ions immobilization. These results confirm the viability of the proposed alternative obtain materials designed for ceramic supports and ambient decorative purposes.

Inertization in vitreous matrix of exhausted reactive mixtures resulted from the removal of Cr(VI) with Fe⁰ in continuous-flow system. The immobilization of the exhausted adsorbent was achieved using two glass wastes, window and CRT, respectively, along with borax introduced as a flux to improve the fluidity of the molten glass. The application considered for the obtained materials is as decorative glazes. The synthesized glasses show a very good hydrolytic stability, all of them belonging to the HGB1 stability class, the best according to ISO 719-1985. All the studied materials show a very good chemical stability, higher towards acid and neutral environments and respectively lower in the basic environment. The synthesized vitreous matrices show a very good chromium and iron ions immobilization, using CRT waste have a more favorable effect compared to that of window glass. The presented results support the viability of the proposed solution for obtaining decorative glazes.

New glass-ceramic matrices for chromium wastes immobilization designed for immobilizing a hazardous waste: an exhausted clay material - Bojidar kaolin - previously used as an adsorbent for chromium retention from wastewater. Along with this waste, two wastes of glass, window and CRT were used to obtain glass-ceramic materials. The proposed application field for these materials is tableware and decorative ceramics. The ceramic properties of the synthesized samples are influenced by the type of glass waste used, CRT glass generates more fluid melts compared to those obtained using window glass, the samples obtained having higher apparent densities and lower apparent porosities. The samples compressive strength is affected by the sintering temperature, reaching the highest values for the samples fired at 1000°C. The glass-kaolin ratio influences the compression strength, larger amounts of glass in the glass-

ceramic matrices generate more fragile structures. The hydrolytic stability of the products, according to ISO 719-1985, ranks them in the HGB1-HGB2 groups, having very good water stability. The obtained materials present very good chromium ions immobilization in the glass-ceramic matrix. The presented study validates the proposed solution designed for tableware and decorative ceramics applications.

Vitreous fertilizers obtained from sewage sludge ash, synthesized considering the possibility to recover and valorize sewage sludge as a vitreous fertilizer. Along with it, another waste was used - the sludge collected from a drinking water treatment plant and, respectively, reagents with analytical purity $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2CO_3 and CuO , used to correct the composition of the obtained agriglasses in order to integrate the nutritional components intended for plants. The amount of waste that can be incorporated into glass is limited under the used synthesis conditions, considered economically advantageous. The kinetic study of the potassium, phosphorus and iron ions solubilization, important in plant nutrition, indicated the favorable effect of granulometry. The interpretation of the kinetic data was performed using the intraparticle diffusion model in two distinct steps: the first by intraparticle diffusion and the second by diffusion through the particle-medium interface. The chemical activity and fertilization efficiency was studied on the barley plant used as a bioindicator, by evaluating specific parameters: germination percentage, biomass and plant length. The results highlighted the favorable effect on plant development compared to the control sample, validating the proposed solution for obtaining vitreous fertilizers.

A sustainable solution to obtain P-K-Mn glass fertilizers from cheap and readily available waste, synthesized by recycling two cheap and easily accessible wastes, wood ash and the ash resulted from the calcination of manganese-rich sludge from drinking water treatment processes of underground water sources. Compositional corrections in order to respond to the plants phosphorus and potassium requirements, were made using $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and K_2CO_3 as raw materials of analytical purity, alongside the two wastes. The kinetic study of potassium, phosphorus and manganese ions solubilization, important in plant nutrition, was carried out using the intraparticle diffusion model in two distinct stages for the ion solubilization process: diffusion through the vitreous network voids and respectively through the particle-environment interface. The influence of the vitreous matrix structure on the behavior of these fertilizers is underlined by the evolution of pH over time. Ultraphosphate glasses (O/P ratio < 3) are more susceptible to degradation by hydrolysis of the vitreous network, while metaphosphate glasses (O/P ratio = 3) having a more stable structure, are less affected by

hydrolysis. The glass composition is the key factor controlling the solubilization of nutrients in the vitreous matrix. The practical applicability of the produced vitreous fertilizers was highlighted by the positive effect on the specific growth parameters of barley plants, used as a bioindicator, confirming the viability of the proposed solution.

The studies presented in this thesis demonstrate the viability of the proposed solutions for the immobilization of the considered waste, under economically advantageous conditions, and obtaining new materials having various applications.

The second part of the habilitation thesis presents the development plan of didactic, research and academic career.

The habilitation thesis ends with 302 bibliographic references.