



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00487**

(22) Data de depozit: **20.05.2011**

(41) Data publicării cererii:  
**28.02.2012** BOPI nr. **2/2012**

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN  
TIMIȘOARA, STR. PIAȚA VICTORIEI NR.2,  
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:  
• NEGREA ADINA GEORGETA,  
ALEEA CRISTALULUI NR. 14, AP. 5,  
TIMIȘOARA, TM, RO;

• LAZĂU IOAN,  
STR.MARTIR SILVIU MOTOHON NR.56,  
BL.140, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• LUPA LAVINIA AFRODITA,  
STR. INTRAREA MARTIR SLOBODANCA  
EWINGER NR. 6, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• LAZĂU RADU IOAN, STR. PANSELELOR  
NR. 36, TIMIȘOARA, TM, RO;  
• CIOPEC MIHAELA ELVIRA,  
STR. MARTIR MARIUS CIOPEC NR. 20,  
SC. B, AP. 14, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A ARSENULUI DIN APE ȘI  
IMOBILIZARE A DEȘEULUI REZULTAT ÎN MATRICI  
VITROASE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de decontaminare a apelor având conținut de arsen, și la utilizarea materialului epuizat, rezultat din decontaminare, pentru realizarea unor glazuri ceramice decorative. Metoda conform invenției constă din tratarea unor ape având un conținut de 10...700 μg/l As (III) cu nămol uscat la o temperatură de 200°C, având 33% conținut de fier, oxid de calciu, sodiu și o suprafață specifică de 50,5 mp/g,

ca material absorbant, din care rezultă un material epuizat pe bază de fier având un conținut de 0,01...0,2% As (III). Materialul epuizat este fixat în matrici vitroase, pentru glazuri ceramice decorative.

Revendicări: 2

Figuri: 6



48

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. .... a 2011 00487
Data depozit .... 20.05.2011

## DESCRIEREA INVENȚIEI

### PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A ARSENULUI DIN APE ȘI IMOBILIZARE A DEȘEULUI REZULTAT ÎN MATRICI VITROASE

Invenția se referă la o metodă de decontaminare a apelor cu conținut de arsen utilizând ca material adsorbant nămol cu conținut de fier, și la un procedeu de valorificare a materialului epuizat, rezultat în urma adsorbției arsenului din ape, sub formă de frite, sticle, sau glazuri ceramice.

Este cunoscut faptul că arsenul este un element ce ajunge în mediul înconjurător dintr-o varietate de surse naturale și antropice. Pericolul asociat cu expunerea pe termen lung la acțiunea arsenului este binecunoscut, cele mai uzuale probleme de sănătate care apar la populație în aceste condiții fiind afecțiuni ale pielii, dar și ale organelor interne (cancer al vezicii, rinichilor și plămânilor), afecțiuni cardiovasculare, respiratorii, diabet etc. Sursele subterane de apă potabilă sunt considerate ca fiind una dintre cele mai importante cauze responsabile de problemele de sănătate cronice legate de intoxicația populației cu arsen, la nivel mondial [1-3]. Formele sub care se găsește arsenul în sursele de apă potabilă sunt As(V) și mai frecvent As(III), acesta din urmă fiind și mai toxic [1-6]. Îndepărtarea arsenului din apă reprezintă o preocupare importantă și urgentă, în acest sens dezvoltându-se în prezent o serie de tehnici. Acestea includ procese de coagulare-precipitare, separare prin membrane, schimb ionic și adsorbție [4-23]. Tehnicile bazate pe coagulare sunt însă în general costisitoare și au o eficiență destul de redusă dacă nu se face în prealabil oxidarea A(III) la As(V) [16, 17, 24]. De asemenea, osmoza inversă și electrodializa sunt mai eficiente în îndepărtarea As(V) decât a As(III) [20-22]. Pe lângă dezavantajul costurilor ridicate aceste abordări pentru îndepărtarea arsenului nu se pretează la sistemele de tratare a apelor cu capacități mici. Astfel, este cunoscut faptul ca metoda cea mai des utilizată, datorită ușurinței de operare și a costurilor reduse, este adsorbția cu multitudinea de adsorbanți folosiți și studiați ca de exemplu oxizi/hidroxizi ai metalelor [8, 9 11-13, 25, 26], zeoliți chimic modificați [5], cărbune activ [4, 6] și laterite [7, 10] (sol cu conținut ridicat de Fe și Al din zone tropicale). Datorită afinității arsenului față de fier, obținerea unor adsorbanti pe bază de oxizi de fier sau pre-tratați cu diferite săruri ale fierului, fac obiectul multor brevete de invenție [27-34]. Este important de menționat că utilizarea acestor materiale implică costuri

ridicate și deasemenea duc la epuizarea resurselor naturale.

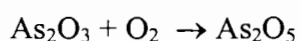
Prezenta invenție se bazează pe o nouă abordare în utilizarea unui material neconvențional ca material adsorbant în procesul de îndepărtare al arsenului din ape. Este vorba de un nămol feruginos, reprezentând deșeurile rezultate la neutralizarea apelor uzate cu conținut ridicat de oxizi metalici, în special fier. Această propunere de invenție pe lângă faptul că rezolvă o problemă economică, reducând gradul de utilizare a resurselor naturale, rezolvă și o problemă legată de protecția mediului, care prin utilizarea nămolului rezultat în urma procesului de neutralizare a apelor uzate, duce la scăderea cantităților depozitate în spații ce necesită amenajare specială.

Nămolul uscat la 200°C are o suprafață specifică BET de 50.5 m<sup>2</sup>/g și un conținut de aproximativ 33% Fe. Pe lângă Fe nămolul mai conține oxid de calciu, sodiu și urme de Zn și Pb.

Metoda, conform invenției, constă în utilizarea nămolului cu un conținut de fier de aproximativ 33% ca material adsorbant în procesul de purificare al apelor cu conținut de As(III) între 10-700μg/L. Rezultă un deșeu pe bază de fier cu un conținut de As(III) între 0.01 și 0.2% care prezintă o toxicitate ridicată, intrând în categoria deșeurilor periculoase datorită conținutului de arsen și astfel trebuie neutralizat.

Prezenta invenție, rezolvă acest deziderat, bazându-se pe principiile tehnologiei cu ciclu închis, referindu-se în continuare la procedeul de valorificare a deșeurilor cu conținut de arsen prin imobilizarea în matrici vitroase destinate obținerii glazurilor ceramice decorative sau sticle. Invenția realizează în acest mod pe de o parte prevenirea poluării mediului înconjurător, iar pe de altă parte valorificarea unui deșeu toxic sub formă de produse utile și anume glazuri decorative cristalizate.

Această soluție pornește de la faptul că în procesul de obținere a sticlelor și a fritelor se utilizează arsen sub formă de trioxid de arsen. Deși este foarte toxic (otrăvitor) este practic de neînlocuit în aceste amestecuri, datorită rolului său de purtător de oxigen la temperaturi ridicate și afinant la temperaturi ridicate, peste 1200°C. În acest scop, la amestecul de materii prime se folosește un adaos format din 0,02% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și 1% NaNO<sub>3</sub>. Oxigenul eliberat la descompunerea azotatului, la temperaturi între 800°C și 1000°C participă la reacția:



Aceasta asigură transportul oxigenului la temperaturi peste 1200°C, când este eliberat și contribuie la afinarea topiturii, care la această temperatură are o vâscozitate

suficient de scăzută:



Mediul oxidant creat de amestecul de oxid de arsen și azotat are drept efect oxidarea fierului existent în sticlă la  $\text{Fe}^{3+}$ , cu acțiune colorantă mult mai slabă decât  $\text{Fe}^{2+}$ , ceea ce este esențial pentru obținerea sticlelor incolore. De asemenea  $\text{As}_2\text{O}_3$  este un bun accelerator de topire. Se utilizează în mod uzual în sticle în proporții cuprinse între 0,15 și 0,3%.

Oxidul de arsen, prin oxigenul transportat la temperaturi ridicate, acționează ca un afinant important în topitura de sticlă. Oxigenul degajat se adaugă la bulele de gaz, mărindu-le diametrul și determinând ridicarea mai rapidă a acestora la suprafață, pentru obținerea unei topituri omogene – aspect foarte important pentru calitatea sticlelor.

Deșeurile epuizate cu arsen aflate în discuție nu pot fi utilizate la fabricarea sticlelor incolore, ci doar a sticlelor de culoare închisă sau a fritelor cu conținut ridicat de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  care prezintă interes practic și în care rolul de afinant al oxidului de arsen este complet valorificat. Nu se pune problema unui efect decolorant în aceste sticle sau frite. Favorizarea oxidării  $\text{Fe}^{2+}$  la  $\text{Fe}^{3+}$  prin prezența arsenului, în cazul fritelor cu conținut ridicat de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , destinate obținerii glazurilor cristalizate de tip aventurin [35-38], se regăsește într-un efect pozitiv real asupra aspectului decorativ, datorat intensificării procesului de separare a cristalelor aurii de hematiti ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Este important de subliniat că soluția propusă, privind utilizarea deșeurilor rezultate după reținerea arsenului din apă, ca materie primă în fabricarea sticlelor închise la culoare și a fritelor, asigură nu doar imobilizarea poluantului, ci chiar substituția unei materii prime clasice,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , concomitent cu valorificarea componentelor proveniți din materialul adsorbant.

Se cunoaște de asemenea, prezența  $\text{As}_2\text{O}_3$  în compoziția sticlelor și a fritelor elimină complet caracterul toxic al arsenului, acesta funcționând ca formator al matricii vitroase (la fel ca  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) participând în realizarea scheletului structural în care  $\text{As}^{3+}$  substituie cationii  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ , suferind o imobilizare practic completă.

Procedura conform invenției de imobilizare a deșeurilor rezultate după adsorbția compușilor cu arsen, prin închidere într-o matrice vitroasă reprezintă o soluție complet nouă, dar în egală măsură constituie o atitudine cu adevărat responsabilă în

deplin acord cu conceptul - dezvoltării durabile.

Procedel econform invenției prezintă următoarele avantaje:

- oferă posibilitatea valorificării nămolurilor cu conținut de oxid și hidroxid de fier, rezultate la neutralizarea apelor uzate;
- permite obținerea unor ape fără conținut de arsen;
- oferă posibilitatea valorificării deșeurilor feruginoase rezultate din procesele de zincare termică;
- asigură imobilizarea completă a deșeurilor cu conținut de arsen, în matrici vitroase;
- permite reducerea consumurilor de materii prime;
- permite obținerea unei game largi de sticle și frite cu conținut ridicat de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- materialele rezultate la sfârșitul ciclului de viață al produselor sunt reciclabile și cu impact redus asupra mediului.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a metodei de îndepărtare a arsenului din ape utilizând ca material adsorbant nămolul cu conținut de fier provenit din procesul de neutralizare a apelor uzate și un exemplu de valorificare a deșeurilor cu conținut de arsen prin imobilizare într-o matrice vitroasă.

### **Exemplul 1.**

Metoda, conform invenției, constă în determinarea performanțelor adsorbative ale nămolului în procesul de îndepărtare al arsenului din ape prin metoda "batch".

Nămolul utilizat ca material adsorbant în procesul de îndepărtare al arsenului din ape a fost caracterizat prin analiză EDX (figura 1) și XRD (figura 2).

Pentru toate experimentele, pH-ul apelor a fost menținut între 6-8, acestea fiind cele mai des întâlnite valori ale pH-ului în apele naturale. S-a lucrat cu o apă sintetică obținută dintr-un titrofix Merck 0.05M  $\text{NaAsO}_2$ .

La început s-a determinat efectul timpului de contact utilizând 0.1g material adsorbant în 100 ml soluție 100  $\mu\text{g/L}$  As(III). Probele au fost agitate timpuri diferite (15, 30, 45, 60, 90, 120 și 150 min), utilizând agitatoare mecanice cu tijă de sticlă. Experimente similare s-au realizat studiind influența concentrației inițiale a As (100, 200, 300, 400, 500, 600 și 700  $\mu\text{g/L}$ ), probele fiind agitate timp de 90 minute. După agitare probele au fost filtrate prin centrifugare la 1200 rpm timp de 30 minute utilizând o centrifugă Hettich ROTINA 420. Concentrația reziduală a As a fost determinată prin spectrofotometrie de adsorbție atomică cu sistem hidrură utilizând

un spectrofotometru VarianSpectrAA 110 cu sistem hidrură Varian VGA 77.

Se observă din EDX (figura 1) că fierul constituie componentul majoritar al nămolului, acesta fiind astfel un adsorbant corespunzător pentru îndepărtarea arsenului din ape prin adsorbție, datorită afinității arsenului față de fier.

După calcinare la temperatura menționată, probele au fost supuse analizei fazale prin difracție de raze X (figura 2) constatându-se că principalele faze cristaline prezente în ambele probe sunt reprezentate de oxihidroxidul de fier sub formă de goethite și lepidocrocite, cu o creștere a intensității liniilor cu creșterea temperaturii.

Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție ( $q$ ) exprimat în  $\mu\text{g As/g}$  material adsorbant și asupra gradului de îndepărtare al arsenului ( $\eta$ ) exprimat în %, din ape este prezentat în figura 3. Se observă că atât capacitatea de adsorbție cât și gradul de eliminare cresc până la un timp de contact de 90 de minute după care rămân constante. Se consideră că timpul de echilibru a fost atins după 90 de minute când mai mult de 95% din arsen a fost îndepărtat. S-a obținut o concentrație reziduală a As în ape de  $3,85\mu\text{g/L}$  aceasta fiind sub valoarea maximă admisă de  $0.01\text{mg/L}$  prevăzută de Organizația Mondială a Sănătății (OMS).

Izoterma de adsorbție a As(III) pe nămol este prezentată în figura 4. La concentrații de echilibru ridicate capacitatea de adsorbție atinge o valoare constantă. Capacitatea maximă de adsorbție a nămolului determinată experimental este  $> 550\mu\text{g/g}$ .

## **Exemplul 2.**

Se referă la utilizarea nămolului ca material adsorbant în tratarea unei probe de apă subterană. Un volum de 100 mL apă subterană a fost tratată cu cantitatea de nămol de 0.1g, sub continuă agitare timp de 90 de minute.

Compoziția apei naturale înainte și după tratare este prezentată în tabelul 1.

Se poate observa că după tratare, As(III) a fost practic total îndepărtat din apă împreună cu ionii de fier și de mangan (concentrațiile lor fiind sub limita de detecție). Tratarea cu nămol a apei subterane nu a cauzat creșteri ale valorii pH-ului apei, și nici creșteri ale concentrațiilor ionilor prezenți în compoziția nămolului datorită levigării.

### Exemplul 3.

Se referă la imobilizarea deșeurii cu conținut de arsen într-o matrice vitroasă utilizată la obținerea unor glazuri cristalizate de tip aventurin.

Deșeurii rezultate la îndepărtarea arsenului din apa subterană (exemplul 2) prin adsorbție pe nămolul feruginos are următoarea compoziție:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 45%,  $\text{CaO}$  – 22%,  $\text{ZnO}$  – 2,0%,  $\text{As}_2\text{O}_3$  – 0,03%, pierderi la calcinare – 30%, iar restul până la 100% -  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Cl}$ .

Acest deșeu se utilizează ca aportor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$  și  $\text{As}_2\text{O}_3$ , alături de materii prime clasice pentru obținerea fritelor ceramice (borax, nisip cuarțos, feldspat, sodă calcinată, azotat de sodiu, litargă, la obținerea amestecului care se supune omogenizării uscate, topirii în creuzete ceramice la  $1250^\circ\text{C}$  și apoi fritării – prin turnarea topiturii în apă. Compoziția oxidică a fritei obținute exprimată în % masă este  $\text{SiO}_2$  : 40,00;  $\text{B}_2\text{O}_3$  : 23,60;  $\text{Na}_2\text{O}$  : 10,40;  $\text{K}_2\text{O}$  : 0,80;  $\text{PbO}$  : 5,60;  $\text{CaO}$  : 3,96;  $\text{ZnO}$  : 0,36;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 15,00;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0,14;  $\text{As}_2\text{O}_3$  : 0,0054. ( $\Sigma=99,585\%$ )

Pentru obținerea a 100g frită s-au folosit 18g deșeu cu conținut de arsen, alături de cantitățile corespunzătoare din materiile prime amintite. Pentru asigurarea conținutului necesar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s-a folosit un adaos de oxid roșu de fier.

Frita obținută a fost supusă testului de eliberare a arsenului folosind fracțiunea granulometrică 1:3, conform M.O. nr. 194 bis din 2005 privind stabilizarea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor spre depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri. Rezultatul testului este lipsa arsenului în soluție, ceea ce confirmă imobilizarea completă a acestuia în matricea vitroasă.

Frita obținută s-a utilizat în continuare la prepararea unor glazuri decorative cristalizate. Rețeta de măcinare pentru o astfel de glazură este: 95% frită și 5% caolin, măcinate în moara cu bile timp de 30 minute, la o umiditate relativă de 23% (100 g materiale solide și 30 mL apă). Barbotina de glazură s-a aplicat prin turnare pe plăcuțe din masă de faianță. După uscare plăcuțele au fost arse în cuptor electric la temperatura de  $1070^\circ\text{C}$  cu palier de 30 de minute, urmat de răcire în cuptor. Au fost obținute glazuri cristalizate de culoare maro-roșcat cu reflexe aurii, cu efect decorativ datorat dezvoltării și distribuției neomogene a cristalelor aurii de hematit (figura 5).

Prezența hematitului ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) în aceste glazuri este dovedită prin difracție

RX (figura 6).

Prezența arsenului în amestecul de materii prime folosit la obținerea fritei are un efect pozitiv prin favorizarea  $\text{Fe}^{3+}$  în matricea vitroasă și implicit creșterea proporției de hematit separat prin cristalizare în timpul răcirii glazurilor.

### **Bibliografie**

1. \*\*\*, ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1993. Toxicological Profile for Arsenic, US Public Health Service; US Department of Health and Human Services, Atlanta;
2. \*\*\*, US EPA (Environmental Protection Agency), 1995. Integrated Risk Information System on Arsenic;
3. U.S. EPA (Environmental Protection Agency), 1998. Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Arsenic and Arsenic Compounds;
4. Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima T., Sorption of As(V) from aqueous solution using acid modified carbon black, Journal of Hazardous Materials, 2009, 162, 1269-1277;
5. Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S., Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites, Journal of Hazardous Materials, 2009, 162, 204-211;
6. Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima K., Surface-modified carbon black for As(V) removal, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 319, 53-62;
7. Maji S.K., Pal A., Pal T., Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil, Journal of Hazardous Materials, 208, 151, 811-820;
8. Gupta K., Ghosh U.C., Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, 2009, 161, 884-892;
9. Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P.M., Blumenschein C.D., Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH), Water Research, 2008, 42, 3371-3378;
10. Partey F., Norman D., Ndur S., Nartey R., Arsenic sorption onto laterite iron concretions: Temperature effect, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 321, 493-500;



11. Ohe K., Tagai Y., Nakamura S., Oshima T., Baba Y., Adsorption behaviour of arsenic(III) and arsenic(V) using magnetite, *Journal of Chemical Engineering Japan*, 2005, 38, 671-676;
12. Jeong Y., Fan M., Singh S., Chuang C.L., Saha B., van Leeuwen J.H., Evaluation of iron oxide and aluminium oxide as potential arsenic(V) adsorbents, *Chemical Engineering and Processing*, 2007, 46, 1030-1039;
13. Hsu J.C., Lin C.J., Liao C.H., Chen S.T., Removal of As(V) and As(III) by reclaimed iron-oxide coated sands, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153, 817-826;
14. Nguyen V.T., Vigneswaran S., Ngo H.H., Shon H.K., Kandasamy J., Arsenic removal by a membrane hybrid filtration system, *Desalination*, 2009, 236, 363-369;
15. Chen Y.N., Chai L.Y., Shu Y.D., Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160, 168-172;
16. Song S., Lopez-Valdivieso A., Hernandez-Campos D.J., Peng C., Monroy-Fernandez M.G., Razo-Soto I., Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite, *Water Research*, 2006, 40, 364-372;
17. Parga J.R., Cocke D.L., Valenzuela J.L., Gomes J.A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M., Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B124, 247-254;
18. Bissen M., Frimmel F.H., Arsenic-a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2003, 31, 97-107;
19. Wang L., Chen A.S.C., Sorg T.J., Fields K.A., Field evaluation of As removal by IX and AA, *Journal of the American Water Works Association*, 2002, 94, 161-173;
20. Qu D., Wang J., Hou D., Luan Z., Fan B., Zhao C., Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163, 874-879;
21. Ning R.Y., Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination*, 2002, 143, 237-241;

22. Kosutic K., Furac L., Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 2005, 42, 137-144;
23. Kim J., Benjamin M.M., Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal, *Water Research*, 2004, 38, 2053-2062;
24. Balasubramanian N., Kojima T., Basha C.A., Srinivasakannan C., Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167, 966-969;
25. Thirunavukkarasu O. S., Viraraghavan T., Subramanian K.S., Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide, *Water SA*, 2003, 29, 161-170;
26. Nikolaidis N.P., Dobbs G.M., Lackovic J.A., Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modelling studies, *Water Research*, 2003, 37, 1417-1425;
27. Vo, Toan Phan, Adsorbents for removing heavy metals and methods for producing and using the same, US. Patent No. 20040089608, 2004-05-13.
28. Cadena C.; Fernando J.; Michael D., Treatment of arsenic-contaminated water using akaganeite adsorption, US. Patent No. 7314569, 2008-01-01.
29. Gadgil A., Treated bottom ash medium and method of arsenic removal from drinking water, US. Patent No. 7544636, 2009-06-09.
30. Vempati, Rajan K, Absorbent for arsenic species and method of treating arsenic-contaminated waters, US. Patent No. 20030116504, 2003-06-26.
31. Gadgil A., Method of arsenic removal from water, US. Patent No. 782,052, 2010-10-26.
32. Shaniuk T. J, Arsenic removal media, US. Patent No. 20040108275, 2004-06-10.
33. Golden J. H., System and method for removal of arsenic from aqueous solutions, US. Patent No. 20020003116, 2002-01-10.
34. Litz, John E., Williams; Charles S., Arsenic removal from aqueous media using chemically treated zeolite materials, US. Patent No. 7476311, 2009-01-13
35. Sun Dakhai, L. A. Orlova, N. Yu. Mikhailenko, Types and compositions of crystalline glazes, *Glass and Ceramics*, 1999, vol. 58(5-6), 177-180.
36. I. A. Levitskii, Mechanism of phase formation in aventurine glaze, *Glass and Ceramics*, 2001, vol. 58(5-6), 223-226.
37. I. N. Dvornichenko, S. V. Matsenko, Production of iron-containing crystalline glazes, *Glass and Ceramics*, 2000, vol. 57(1-2), 67-68.

38. S.Stefanov, S.Batschwarov, Ceramic Glazes- Chemistry, technology and practical application with 1400 glaze formulae, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1988.

## REVENDICĂRI

### PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A ARSENULUI DIN APE ȘI IMOBILIZARE A DEȘEULUI REZULTAT ÎN MATRICI VITROASE

1. Procedeu de îndepărtare a As(III) din ape caracterizat prin aceea că utilizează ca material adsorbant un nămol feruginos cu conținut de oxizi de fier cuprins între 30 și 50%, rezultat la neutralizarea apelor uzate provenite din industria acoperirilor galvanice.
2. Procedeu de immobilizare a deșeului cu conținut de arsen într-o matrice vitroasă, caracterizat prin aceea că deșeul se folosește ca aportor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$  și  $\text{As}_2\text{O}_3$ , alături de materii prime clasice, pentru fabricarea unei frite cu conținut de 10-20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , utilizată apoi la obținerea glazurilor decorative de tip aventurin.

## FIGURI ȘI TABELE

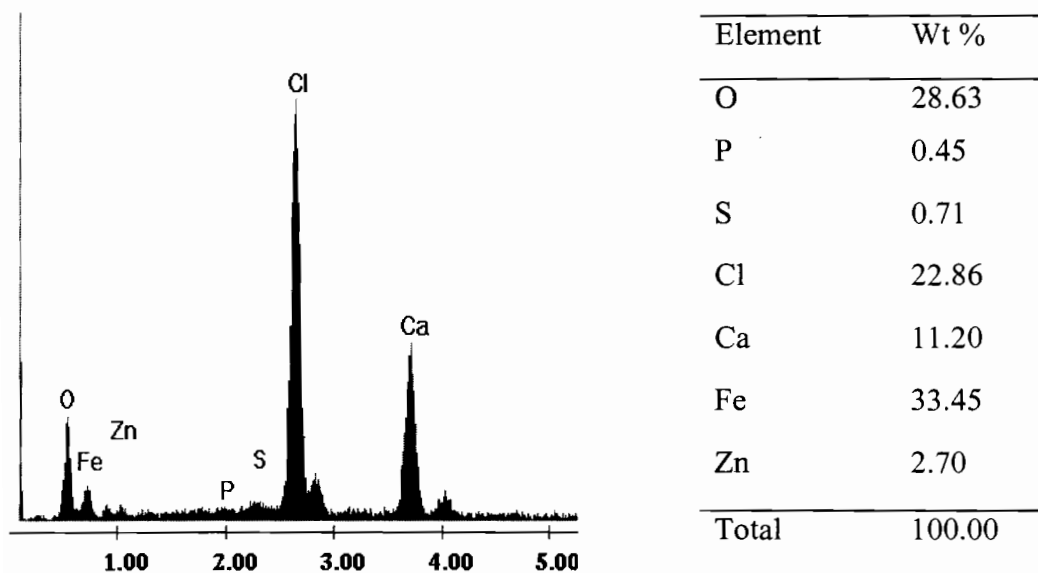


Figura 1. Diagrama EDX și compoziția chimică a nămolului uscat la 105°C

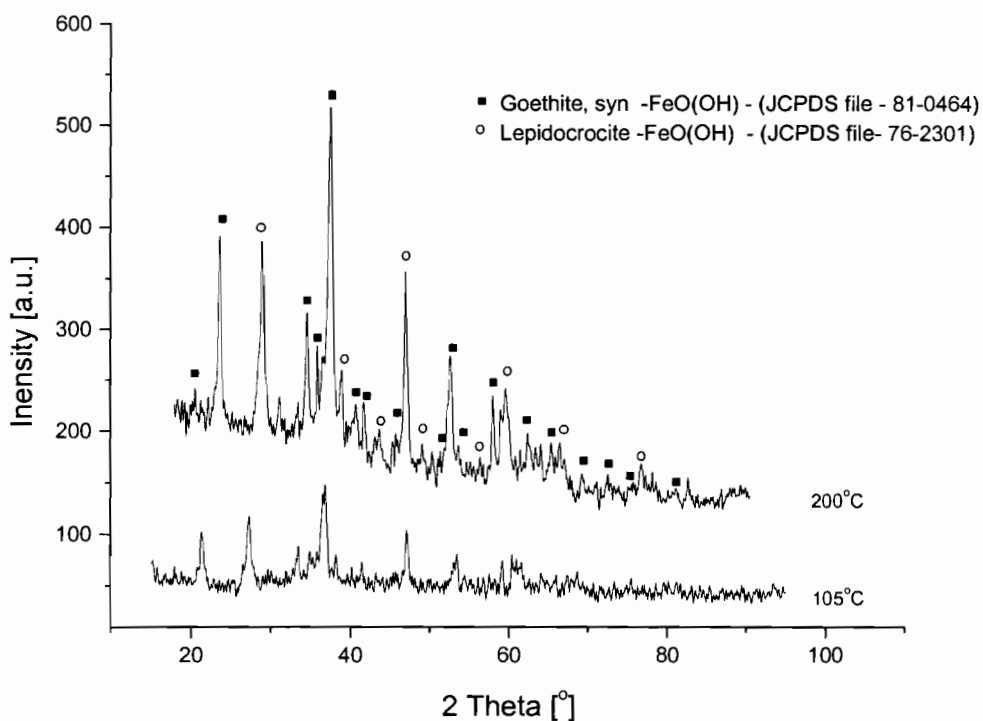
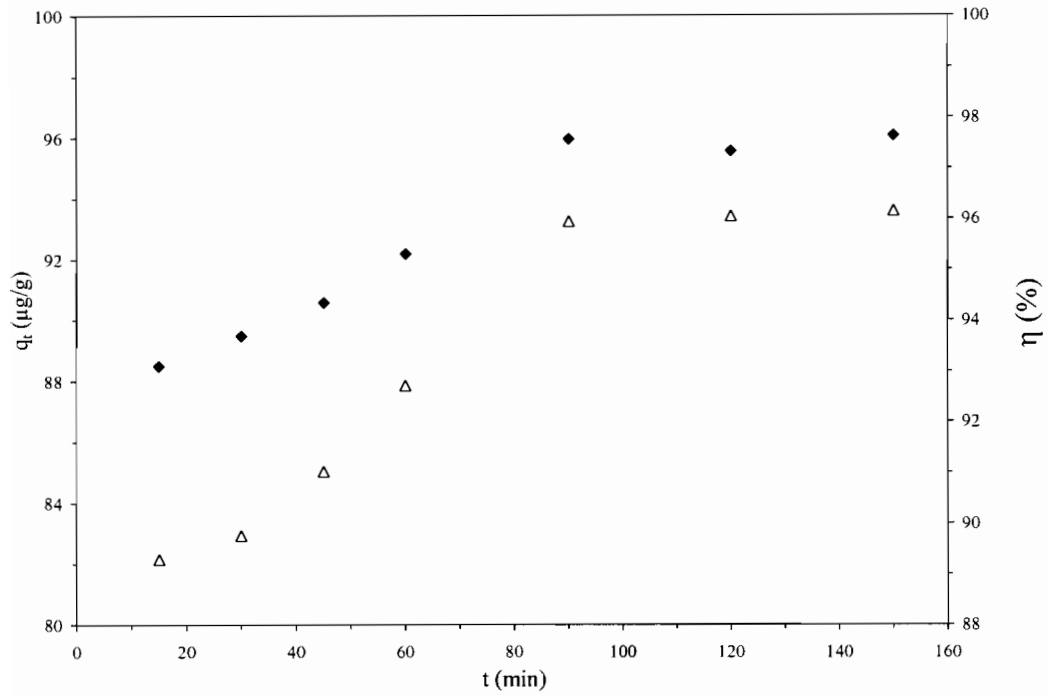
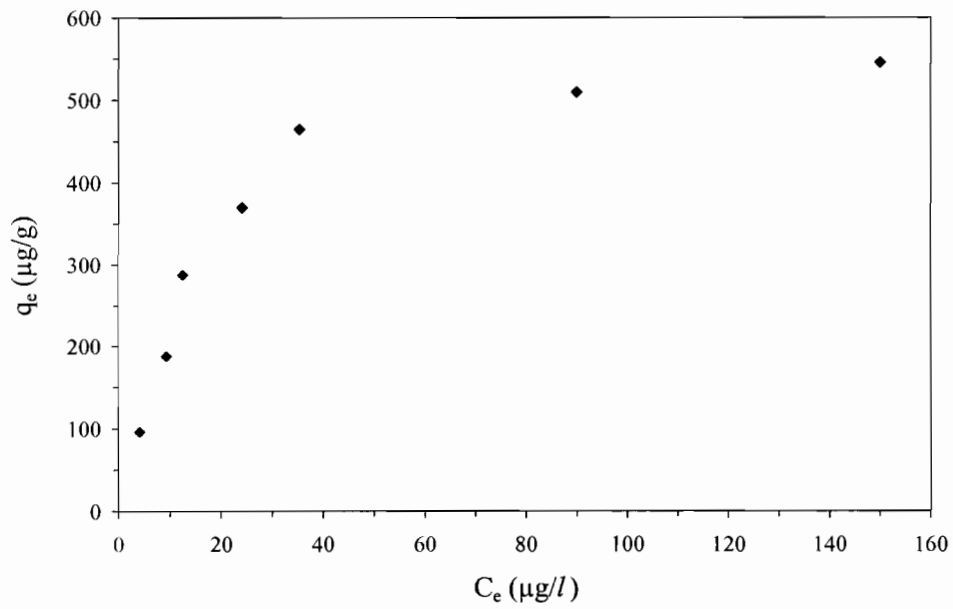


Figura 2. Spectrele de difracție RX ale probelor de la 105°C și 200°C.



**Figura 2.** Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție și asupra gradului de eliminare



**Figura 4.** Izoterma de adsorbție a As(III) pe nămol

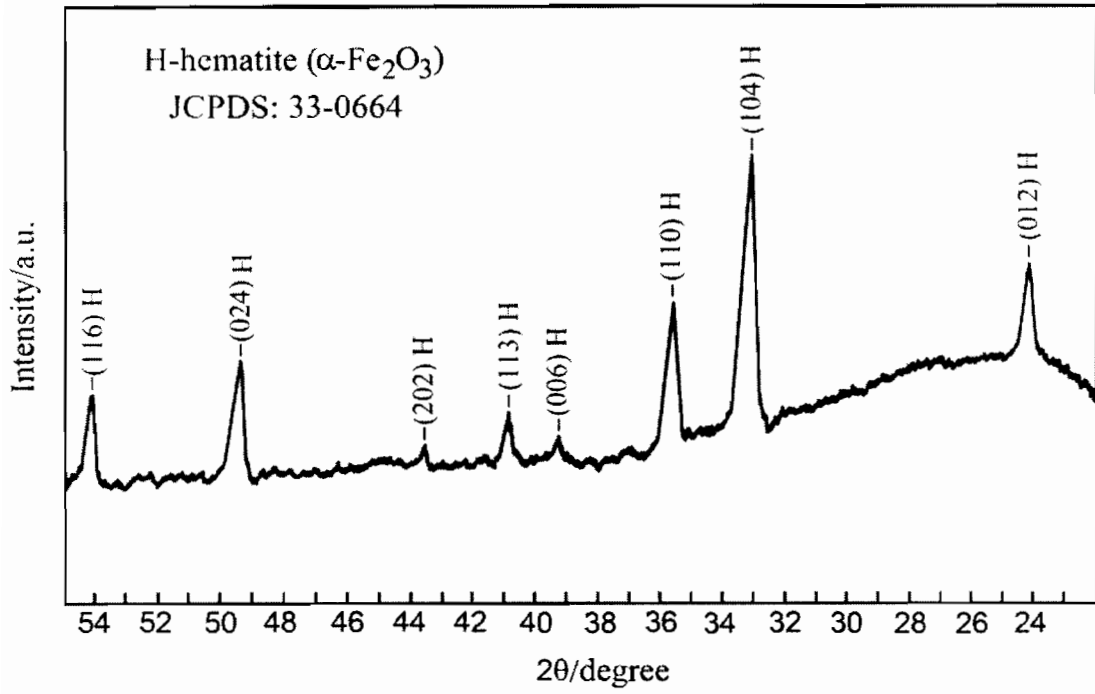
**Tabelul 1.** Compoziția apei subterane înainte și după tratare cu nămol

Parametru	Valuare initiala	Valuare reziduala
pH	6.7	6.2
Turbiditea (NTU)	9	8.7
Conductivitea ( $\mu$ S)	398	376
Ca (ppm)	65	55
Mg (ppm)	47	45
Na (ppm)	105	98
K (ppm)	1.65	1.55
Fe (ppm)	5	<0.01*
Mn (ppm)	0.5	<0.01*
Zn (ppm)	<0.01*	<0.01*
As III (ppb)	60.4	<0.01*

\* limita de detecție



**Figura 5.** Glazuri cristalizate de culoare maro-roșcat cu reflexe aurii



**Figura 6.** Spectrul de difracție RX al glazurii obținute