

# Synteza i właściwości ekologicznych kompozytów spiekanych

MGR INŻ. ILONA ŁĘGOWIK, DR INŻ. ANNA ZAWADA  
POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII PROCESOWEJ,  
MATERIAŁOWEJ I FIZYKI STOSOWANEJ, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

W budownictwie ekologicznym coraz częściej stosuje się surowce wtórne lub materiały budowlane porozbiórkowe. Produkcja większości materiałów budowlanych, szczególnie tych wysoko przetworzonych, pochłania duże ilości energii nieodnawialnej z coraz szybciej wyczerpujących się źródeł, przyczyniając się tym samym do zwiększonej emisji CO<sub>2</sub> i szkodliwych tlenków azotu. Ponowne wykorzystanie lub przetworzenie materiałów, pozwala zaoszczędzić zarówno surowce naturalne, jak i energię konieczną do produkcji nowych wyrobów. Ich wtórny recykling zmniejsza również znacznie ilość odpadów, których składowanie wiąże się z dodatkowymi kosztami, a czasami nie jest możliwe z powodu emisji do środowiska szkodliwych substancji.

Do odpadów, często niemających konkretnego zagospodarowania zalicza się włókno szklane, pochodzące z demontażu warstwy dociepleniowej budynków. Materiał ten obecnie nie stanowi jeszcze większego problemu, jednakże systemy dociepleniowe zarówno nowych, jak i starych budynków, w dużej mierze wykorzystują włókniste materiały w postaci mat bądź płyt, które z upływem lat staną się odpadem. Włókna te, pod wpływem oddziaływania warunków atmosferycznych, z racji swoich rozmiarów mogą ulec rozkurzowi, a następnie niekontrolowanej emisji. Unoszące się w powietrzu mikrofrakcje odpadu szklanego, mogą zostać rozniesione z wiatrem na odległe obszary. Wdychane przez organizmy żywe, podobnie jak azbest, mogą być przyczyną śmiertelnych chorób. Twarde, ostre szkło w rozwłóknionej postaci wbija się w skórę oraz może, wraz z wdychanym powietrzem, przedostać się do wnętrza organizmu, powodując podrażnienie układu oddechowego, a także stan zapalny oskrzeli bądź płuc. Kolejnym poważnym problemem ekologicznym są odpady powstałe podczas termicznej utylizacji stałych odpadów komunalnych, szpitalnych czy przemysłowych. Powstałe po procesie spalania żużle, pyły czy popioły często zawierają pewne ilości metali ciężkich i związków nieorganicznych, które nie są objęte dla środowiska naturalnego, a to wiąże się z koniecznością ich odpowiedniego zagospodarowania.

Zastosowanie procesu spiekania materiałów odpadowych, takich jak żużle, pyły czy popioły wraz z dodatkiem włókna szklanego, jest obiecującą metodą ich utylizacji. Prowadzi on do przemiany sproszkowanych surowców odpadowych w lity materiał kompozytowy o charakterze spieku (spieczony kompozyt), posiadający określone właściwości fizykochemiczne. Podczas spiekania zachodzi szereg procesów powodujących zmianę struktury oraz własności uformowanej kształtki. Powstały w wyniku tego procesu produkt jest całkowicie bezpieczny dla środowiska, bowiem dzięki procesowi spiekania z udziałem fazy amorficznej, którą w tym przypadku stanowi włókno szklane, następuje immobilizacja szkodliwych substancji [1]. Ta technologia pozwala połączyć materiały różniące się

## SŁOWA KLUCZOWE

spiekanie, żużel, włókno szklane, kompozyty

## KEYWORDS

sintering, slag, fiberglass, composites

## Ilona Łęgówik



doktorantka w Instytucie Inżynierii Materiałowej, na Wydziale Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej. Tematyka pracy doktorskiej obejmuje badania nad wykorzystaniem drobnofrakcyjnych materiałów odpadowych tj. żużli, popiołów, pyłów oraz stłuczki szklanej w branży materiałów budowlanych.  
ilonalegowik@wip.pcz.pl

## Anna Zawada



adiunkt w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, kierownik Zakładu Materiałów Ceramicznych, członek Stowarzyszenia Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów. Zainteresowania naukowe w obszarze szkła, dewitrykatów oraz materiałów spiekanych na bazie drobnofrakcyjnych surowców odpadowych.  
zawada@wip.pcz.pl

## STRESZCZENIE

Tematem badań prezentowanych w artykule było przeprowadzenie żużla z dodatkiem włókna szklanego w lity kompozyt spiekany przy wybranych parametrach temperaturowo-czasowych. Do badań wykorzystano żużel pochodzący z procesów termicznego unieszkodliwiania odpadów stałych oraz mieszaninę włókna szklanego typu E i C. Wytworzone kompozyty poddano badaniom mikrostrukturalnym oraz przeprowadzono oznaczenie wybranych właściwości fizycznych, takich jak gęstość pozorna, porowatość otwarta i nasiąkliwość, a także badanie odporności na wypukowanie jonów w środowisku wodnym i odporności na ścieranie (przy użyciu Kulotestera).

## SUMMARY

### Synthesis and properties of ecological composites sintered

The subject of research presented in this paper was to try to carry slag from the glass fiber in the composite sintered solid at selected temperature-time parameters. The study used slag derived from the processes of solid waste incineration and a mixture of E and C-glass fiber. The resulting composites were subjected to microstructural analysis and identification were selected physical properties such as apparent density, open porosity, absorption, and also resistance to ions leaching in a water environment was studied using the method of specimens boiling in distilled water during 60 minutes followed by measurement of water pH. Abrasion resistance was also assessed via friction of the surface by a freely rotating ball during 60 minutes (Calotester).

Tabela 1. Składy chemiczne żużla ze spalarni odpadów stałych regionu mazowieckiego oraz włókna szklanego typu E i C [% wagowe]

Tlenki	Żużel	E-Szkoło	C-Szkoło
SiO <sub>2</sub>	48,05	52-56	62-67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,98	12-16	1-4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,52	0,05-0,4	0-1
MgO	1,66	0-5	-
CaO	18,91	16-25	-
Na <sub>2</sub> O	4,96	-	-
(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	-	0-2	15-17
(CaO + MgO)	-	-	9-12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5-10	3-6
K <sub>2</sub> O	0,82	-	-
TiO <sub>2</sub>	0,84	0-0,8	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,49	-	0-1
F <sub>2</sub>	-	0-1	-
MnO	0,10	-	-

gęstością, składem chemicznym, a także niemieszające się w stanie stopionym. W trakcie spiekania następuje połączenie się poszczególnych ziaren w jedną całość [2]. Powstały kompozyt, w przeciwieństwie do materiałów otrzymanych na drodze topienia, charakteryzuje pewna porowatość, którą może zminimalizować obecność fazy amorficznej.

W pracy podjęto próbę przeprowadzenia żużla ze spalarni odpadów komunalnych z dodatkiem włókna szklanego w lity kompozyt spiekany przy wybranych parametrach temperaturowo-czasowych.

#### Materiał i metodyka badań

Materiał wyjściowy do otrzymania materiałów spiekanych stanowił żużel ze spalarni odpadów stałych regionu mazowieckiego oraz mieszanina włókna szklanego typu E i C. Składy poszczególnych składników przedstawia tabela 1.

Wykorzystanie metody spiekania do wytworzenia litych kompozytów wymagało użycia zarówno włókna, jak i żużla w postaci sproszkowanej. W tym celu surowce rozdrobniono w młynie kulowym, a następnie przesiano otrzymane proszki. Do badań wybrano frakcję <0,063 mm dla włókna szklanego i 0,063–0,1 mm dla żużla. Z tak przygotowanych proszków sporządzono zestawy o zmiennym udziale surowcowym, który przedstawia tabela 2.

Sporządzone mieszaniny proszków zostały poddane procesowi jednoosiowego prasowania na prasie hydraulicznej przy ciśnieniu 100 MPa, a następnie wypraski w kształcie walców poddano obróbce termicznej w elektrycznym piecu silitowym w czasie 5 i 24 godzin. Odpowiednią temperaturę wypału dla poszczególnych zestawów dobrano eksperymentalnie: zestaw 60/40-1050°C, zestaw 80/20-1075°C. Tak otrzymane spieki poddano badaniom mikrostrukturalnym, odporności na wypłukiwanie jonów w środowisku wodnym (oznaczenie pH wody) oraz odporności na ścieranie (Kulotester). Ponadto scharakteryzowano właściwości fizyczne otrzymanych spieków tj.: gęstość pozorną, porowatość otwartą oraz nasiąkliwość.

#### Wyniki badań

Przeprowadzone badania mikroskopowe pozwoliły ocenić morfologię kompozytów po procesie spiekania. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono mikrostruktury badanych spieków charakteryzujących się zmienną zawartością żużla oraz włókna szklanego. W obydwu przypadkach, niezależnie od zastosowanego udziału składników wyjściowych, pory miały charakter zarówno otwarty, jak i zamknięty. Ich wielkość, kształt oraz rozmieszczenie zmieniały się w zależności od zastosowanego udziału poszczególnych składników wyjściowych, a także czasu wygrzewania. Przeprowadzona analiza mikrostrukturalna potwierdziła, iż wydłużenie czasu spiekania zasadniczo

Tabela 2. Udział masowy materiału badawczego z parametrami temperaturowo-czasowymi

Skład surowcowy: żużel/włókno szklane [%]	Temperatura [°C]	Czas spiekania [h]
80/20	1075	5 i 24
60/40	1050	5 i 24

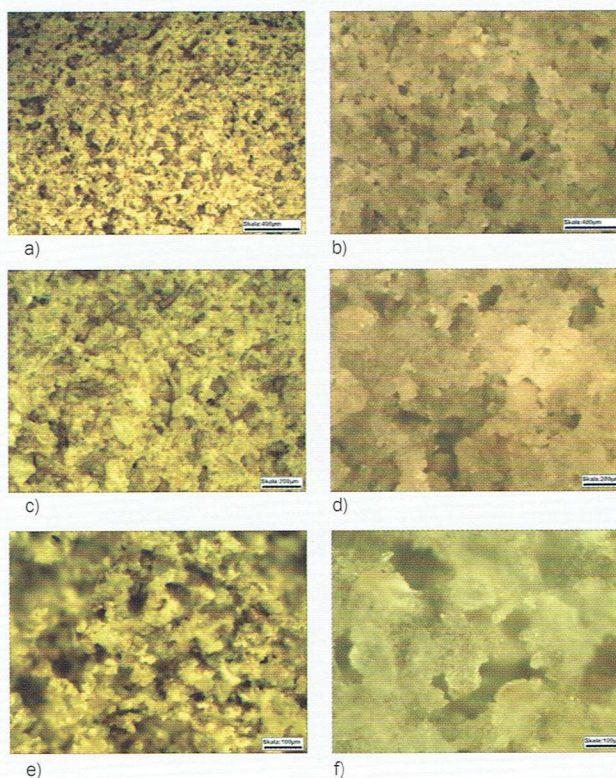
wpłynęło na zwiększenie udziału fazy amorficznej, a przez to – na zagęszczenie mikrostruktury. Zarówno próbki zawierające 20% jak i 40% włókna po 24 godzinach wygrzewania charakteryzowały się bardziej zwartą i mniej porowatą mikrostrukturą.

Stwierdzenie to znalazło również swoje potwierdzenie w czasie badania nasiąkliwości i porowatości otwartej otrzymanych próbek (tabela 3), które wykonano metodą ważenia hydrostatycznego zgodnie z normą PN-70/B-12016 dla wyrobów ceramiki budowlanej [3].

W badaniu użyto wodę destylowaną, która zapewniła wysoką czystość roztworu, dobre właściwości zwilżające oraz nie wykazała reakcji chemicznej z badanym materiałem.

Badanie odporności na wypłukiwanie jonów w środowisku wodnym przeprowadzono metodą gotowania próbek. Ośrodek płynny stanowiła woda destylowana. Przyjęto czas badania – 60 minut, po którym dokonano pomiaru pH wody. W chwili pomiaru pH wody destylowanej wynosiło 7,1. Początkowa wartość pH samego żużla wynosiła 11,5. Oznacza to, iż wybrany żużel zawierał sporą ilość składników, dających w roztworze odczyn wyraźnie zasadowy. W wyniku połączenia żużla z odpadem amorficznym (włóknem szklanym) oraz odpowiedniego doboru parametrów temperaturowo-czasowych w procesie spiekania, wartość pH wody po gotowaniu spieczonych kompozytów uległa znacznej poprawie (rys. 3).

Analizując wyniki pomiaru pH wody po procesie gotowania, zauważono, iż zwiększenie udziału włókna szklanego w kompozycie oraz wydłużenie czasu spiekania do 24 godzin, spowodowało spadek wartości pH wody względem czystego żużla. Fakt ten pozwala stwierdzić, iż obecność fazy amorficznej w strukturze kompozytu powoduje związanie pewnych ilości szkodliwych składników, dzięki



Rys. 1. Mikrostruktury spieków zawierających: 80% żużla i 20% włókna szklanego wygrzewanych przez: a, c, e – 5 godzin, b, d, f – 24 godziny

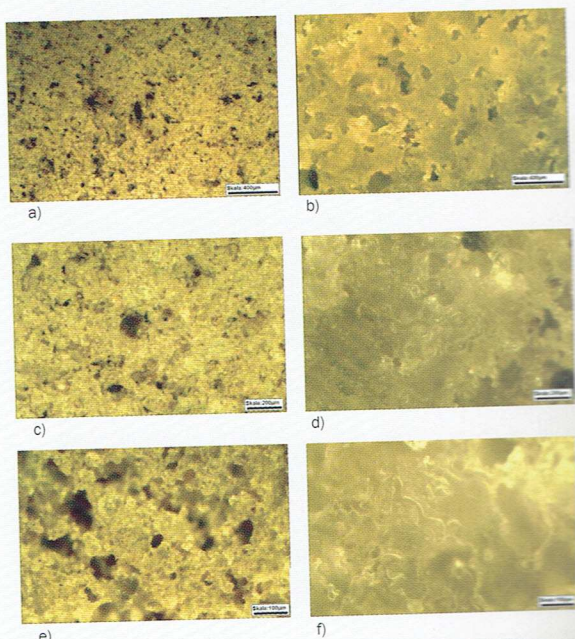
Tabela 3. Właściwości fizyczne spieków

Parametry	80/20		60/40	
Temperatura spiekania [°C]	1075			
Czas spiekania [h]	5	24	5	24
Gęstość pozorną [g/cm <sup>3</sup> ]	1,18	1,34	1,32	1,54
Nasiąkliwość [%]	39,77	33,63	35,10	26,60
Porowatość [%]	47,11	45,57	46,47	41,01

czemu nie mają już one negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Dlatego też proces całkowitego przeprowadzenia odpadów w stan szklisty byłby rozwiązaniem idealnym [4]. Wiąże się to jednak z uzyskaniem wysokich temperatur (ok. 1500°C). Wybranie procesu spiekania daje możliwość obniżenia kosztów energii elektrycznej oraz zapobiega ewentualnemu odmieszaniu się faz w stopie (np. likwacji), jednakże nie pozwala na całkowitą eliminację porów w materiale. Ich obecność w strukturze oraz wielkość, kształt i rozmiar mają istotny wpływ na nasiąkliwość spieków.

Przeprowadzone badanie odporności na ścieranie przy użyciu Kulotestera, za pomocą swobodnie obracającej się cyrkonowej kulki na powierzchni próbki, pozwoliło ocenić twardość materiału w porównaniu do komercyjnego produktu, jakim jest klinkier budowlany. Czas tarcia kulki o powierzchnię badanego materiału wynosił jedną godzinę. Kuliste ślady wytarcia na powierzchni spieków przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Dla porównania na rysunku 6 przedstawiono wynik testu dla klinkieru budowlanego.

Jak można zaobserwować na zamieszczonych mikrofotografiach – czasza wytarcia, powstała na kompozycie z 20-procentowym udziałem włókna szklanego, ulega zmniejszeniu wraz z wydłużającym się czasem spiekania. Po 5 godzinach wygrzewania ślad wytarcia na próbce odznacza się wyraźną głębią, której nie można zauważyć w przypadku pozostałych próbek. Oznacza to, że ten kompozyt charakteryzuje się niższą odpornością na zużycie ściernie aniżeli inne. W przypadku kompozytów, w których udział włókna wynosił 40% a czas spiekania 24 godziny, ślad wytarcia zmniejsza się prawie dwukrotnie (w stosunku do 5-godzinnego spiekania) i jest porównywalny z wytarciem, jakie powstało na klinkierze budowlanym. Należy tutaj również nadmienić, iż czasy wytarcia są prawie niezauważalne, co świadczy o dużej odporności na ścieranie otrzymanych kompozytów spiekanych.



Rys. 2. Mikrostruktury spieków zawierających: 60% żużla i 40% włókna szklanego wygrzewanych przez: a, c, e – 5 godzin, b, d, f – 24 godziny



Rys. 3. Zmiany wartości pH wody po przeprowadzonym procesie gotowania kompozytów w zależności od udziału żużla i włókna szklanego oraz czasu procesu spiekania, w odniesieniu do pH wody oznaczonej dla czystego żużla

**Podsumowanie**

Proces przetworzenia włóknistych, amorficznych materiałów odpadowych wraz z innymi nieorganicznymi produktami odpadowymi w pełnowartościowy kompozyt budowlany, w dużym stopniu pozwoli ograniczyć składowanie odpadów niemających do tej pory szerszego zastosowania. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż proces całkowitego lub chociażby częściowego przeprowadzenia różnych odpadów w stan szklisty, jest rozwiązaniem optymalnym, jednakże często trudnym do realizacji. W związku z tym najbardziej celowe jest zatem przeprowadzenie procesu spiekania. Tego rodzaju rozwiązanie jest bardzo korzystne z punktu widzenia zarówno ekologicznego jak i ekonomicznego. Wykorzystując technologiczne właściwości fazy szklistej, można w niższych temperaturach jednocześnie chronić środowisko przed przedostawaniem się szkodliwych substancji znajdujących się w odpadach oraz zmniejszyć ilość i koszt składowania odpadów.



Rys. 4. Ślad wytarcia na powierzchni materiału w wyniku przeprowadzonego testu odporności na ścieranie dla spieków (80% żużla i 20% włókna szklanego), wygrzewanych: a) przez 5 godzin, b) przez 24 godziny



Rys. 5. Ślad wytarcia na powierzchni materiału w wyniku przeprowadzonego testu odporności na ścieranie dla spieków (60% żużla i 40% włókna szklanego), wygrzewanych: a) przez 5 godzin, b) przez 24 godziny



Rys. 6. Ślad wytarcia na powierzchni klinkieru budowlanego (w wyniku przeprowadzonego testu odporności na ścieranie)

**LITERATURA**

[1] Zawada A., Pieniążek L., Jagwilk I.: Racjonalne zagospodarowanie ubocznych produktów procesu spalania w spiekanych materiałach ceramicznych [w:] Materiały Ceramiczne 2012 tom 64, nr 3, s. 360-363  
 [2] Gół J., Pampuch R.: Spiekarnia. Wyd. AGH, Kraków 2009  
 [3] Norma PN-70/G-12018: Wyroby ceramiczne budowlanej. Badania techniczne  
 [4] Zawada A., Baniarć P., Rolań C.: Modelling selected properties of glasses based on slag from a waste incineration plant. [w:] Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, 2013, 54(2), s. 72-76