

# Wstępne badania wykorzystania drobnej frakcji chalcedonitowej w technologiach ceramicznych

DR HAB. CECYLIA DZIUBAK, PROF. ICiMB, MGR PAULINA TYMOWICZ-GRZYB  
INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

## 1. WPROWADZENIE

Podczas spiekania niektórych surowców naturalnych (kaolin, bentonit, krzemionka) lub syntetycznych (dwutlenek cyrkonu, tlenek glinu, tlenek żelaza III) do struktury faz powstających spieków ceramicznych następuje celowe lub przypadkowe wbudowanie związków o zróżnicowanej charakterystyce. Mogą to być toksyczne odpady (immobilizacja) [4, 5] lub specjalnie dobrane dodatki chemiczne o właściwościach chromoforowych prowadzące do utworzenia okluzyjnych pigmentów ceramicznych [3, 6]. Brak wzajemnej reaktywności spiekanych składników powoduje obudowywanie (okluzję) dodatków chemicznych przez mikrokryształy osnowy, której właściwości, w szczególności trwałość termiczną i chemiczną przyjmują powstające spieki. Zewnętrzna warstwa spieku, odporna na wpływ czynników chemicznych i termicznych, zapobiega uwalnianiu wbudowanych (toksycznych) związków ze struktury podczas składowania spieczonych odpadów lub stosowania jako pigmenty ceramiczne do barwienia szklivi i mas ceramicznych.

Okludowanie chromoforowych związków np.:  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $CdS(Se)$ , sadza, o atrakcyjnych lecz nietrwałych zabarwieniach w odpornej termicznie i chemicznie matrycy, np.  $ZrSiO_4$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  jest rozwiązaniem technologicznym prowadzącym do wytworzenia

## STRESZCZENIE

Chalcedonit jest unikatowym surowcem krzemionkowym eksploatowanym ze złoża „Teofilów” w Inowłodzu. Specyficzne właściwości surowca, jak wysoka zawartość krzemionki bezpostaciowej oraz duża porowatość (do 25%) sprzyjają wbudowaniu cząstek składnika chromoforowego ( $Fe_2O_3$ ) do porów i „zamykaniu go” w osnowie z  $SiO_2$  w procesie spiekania wysokotemperaturowego [1–3]. Dla potwierdzenia i ilościowej oceny wbudowania  $Fe_2O_3$  do matrycy z  $SiO_2$  stosowany jest test wymywalności składnika żelazowego ze struktury spieku w środowisku kwaśnym na gorąco [2].

Otrzymany spiek barwny o charakterze kompozytu ma cechy obydwu składników jednocześnie. Podobnie jak kwarc jest odporny na chemiczne wpływy środowiska w wysokiej temperaturze oraz ma czerwono-brązowe zabarwienie pochodzące od barwy cząstek hematytu. Kolorystyka tworzywa ceramicznego (masa na płytki podłogowe) wyrażona za pomocą parametrów  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  dowodzi trwałości barwy spieku, który pełni rolę pigmentu.

Przedstawione wyniki badań mające charakter wstępnych, rokują na uzyskanie dobrych efektów okluzji hematytu w matrycy z  $SiO_2$  także w powiększonej skali procesu.

## SUMMARY

### Preliminary studies on the use of fine fractions of chalcedonit in ceramic technologies

Chalcedonite is a unique siliceous material extracted from the Teofilów deposit in Inowódz, Poland. Specific properties of the material, such as a high content of amorphous silicon dioxide and high porosity (up to 25%) promote an incorporation of the chromophore component ( $Fe_2O_3$ ) particles into the pores and their “enclosure” in the  $SiO_2$  structure in the process of high-temperature sintering [1–3]. The test method used for verification and quantitative evaluation of  $Fe_2O_3$  incorporation into the  $SiO_2$  matrix is hot leaching of the ferric component from the sinter structure in an acidic environment [2].

The obtained coloured sinter of a composite character displays the properties of both components simultaneously. Like quartz, it is resistant to chemical influences from the environment at high temperatures; also, it is red-brown due to the colour of the hematite particles. The colouration of the ceramic material (floor tile mass) expressed with the parameters:  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , proves colour stability of the sinter employed as a pigment. The presented study results of a preliminary nature promise good effects of hematite occlusion in the  $SiO_2$  matrix, also in large-scale processes.

dr hab. Cecylia Dziubak, prof. ICiMB



Sekretarz naukowy w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badania wysokotemperaturowych procesów w fazie stałej, w szczególności syntezy pigmentów ceramicznych. Obecnie uczestniczy w realizacji projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, poświęconego wytwarzaniu i badaniom nad propankami ceramicznymi o specjalnych właściwościach.  
e-mail: c.dziubak@icimb.pl

mgr Paulina Tymowicz-Grzyb



Absolwentka Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Od 2010 roku jest asystentem, obecnie w Zakładzie Technologii Ceramiki ICiMB. Opiekun Pracowni Mikroskopii Skaningowej i Pracowni Szlifierskiej.

Prowadzi prace naukowo-badawcze związane tematycznie z profilem Zakładu.  
e-mail: p.grzyb@icimb.pl

## SŁOWA KLUCZOWE

chalcedonit, okluzja, hematyt, porowatość, kompozyt

## KEYWORDS

chalcedonite, occlusion, hematite, porosity, composite

wysokotemperaturowych pigmentów okluzyjnych o właściwościach użytkowych uzależnionych od typu warstwy okluzyjnej [7–11].

Najbardziej rozpowszechnione okluzyjne pigmenty o strukturze krzemianu cyrkonu ( $ZrSiO_4$ ): żelazowo-cyrkonowe, selenowo-kadmo-cyrkonowe są przeznaczone głównie do barwienia szkliv ceramicznych. Natomiast na osnowie  $SiO_2$  powstają konkurencyjne cenowo, czerwono-brązowe trwałe termicznie produkty przeznaczone do barwienia tworzyw ceramicznych wypalanych w temperaturze do  $1220^\circ C$ . Łatwość spiekania  $SiO_2$ , polimorficzne przemiany we względnie niskich temperaturach stwarzają korzystne warunki dla okluzji w tej osnowie nietrwałych termicznie cząstek hematytu [12, 13]. Wykorzystana tu jest interesująca czerwona barwa hematytu, który w czystej postaci ma ograniczone zastosowanie ze względu na małą odporność na działanie środowiska chemicznego i temperatury. Niezależnie od zastosowanej metody przygotowania składników do spiekania (ceramiczna, chemiczna), warunkiem wytwarzania takich pigmentów jest duża wydajność obudowywania nietrwałych cząstek hematytu przez osnowę  $SiO_2$  zanim nastąpi degradacja ich struktury. Do podstawowych warunków procesu należą: relatywnie niska temperatura spiekania  $1000$ – $1220^\circ C$ , drobne uziarnienie lub amorficzna forma osnowy  $SiO_2$ , odpowiednia chemiczna postać chromoforu żelazowego. Zalecane są sole żelaza jako nietrwałe termicznie surowce chromoforowe będące źródłem reaktywnego nanometrycznego hematytu [2, 14–15]. Najwyższą wydajność okluzji i najlepszą barwę pigmentów  $SiO_2(Fe_2O_3)$  zapewnia bardzo drobne, najkorzystniej nanometryczne uziarnienie surowców, zwłaszcza  $SiO_2$ , co w konsekwencji ma wpływ na ich siłę krycia i intensywność barwienia [16, 17].

Specyficzne właściwości chalcedonitu, jak: wysoka zawartość krzemionki (84–98% wag.  $SiO_2$ ), duża porowatość do 25% w zależności od miejsca eksploatacji złoża oraz szczególna zdolność do absorbowania związków żelaza (oraz manganu) wskazuje na możliwość wykorzystania go jako surowca krzemionkowego w procesie wytwarzania okluzyjnych pigmentów ceramicznych [1, 18]. W wyniku obróbki termicznej mieszaniny chalcedonitu i związków żelaza, w porowatym podłożu chalcedonitowym zostają zamknięte cząstki hematytu i powstaje swoisty barwny kompozyt. Od powłoki  $SiO_2$  pochodzi duża trwałość termiczna i chemiczna spieków, a czerwono-brązowa, trwała barwa jest uwarunkowana obecnością cząstek  $Fe_2O_3$  o czerwonej barwie. Przez analogię do właściwości pigmentów okluzyjnych badano możliwość uzyskania podobnych produktów do barwienia wyrobów ceramicznych, wykorzystując specyficzne właściwości chalcedonitu jako osnowy [1, 18].

Właściwości skrytokrystalicznej odmiany krzemionki zostały do tychczas wykorzystane między innymi w projektowaniu składu surowcowego porowatej masy ceramicznej oraz do produkcji sztucznie barwionego kruszywa łamanego stanowiącego grys dla elewacji budowlanych, a także w procesach filtracyjnych i sorpcyjnych [19].

## 2. MATERIAŁY ORAZ SPOSÓB PROWADZENIA BADAŃ

Do badań wykorzystano naturalny surowiec chalcedonitowy pochodzący z selektywnej eksploatacji złoża w kopalni „Inowódz”, którego drobnoziarniste frakcje wydzielone w procesie płukania są magazynowane w osadnikach w charakterze odpadu. Dwie drobnoziarniste odmiany surowca chalcedonitowego zastosowane w pierwotnej, naturalnej postaci, bez dodatkowej obróbki mechanicznej miały uziarnienie: poniżej  $0,06$  mm (CD) i poniżej  $0,30$  mm (CG), będące naturalną konsekwencją warunków procesu płukania. Te frakcje chalcedonitu różnią się ponadto składem chemicznym i mineralnym. Jako surowce chromoforowe zastosowane były nietrwałe termicznie związki żelaza:  $FeO(OH)$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (o czystości cz.).

Przeprowadzono analizę chemiczną obu odmian surowców chalcedonitowych metodą XRF według normy PN-EN ISO 12677:2011

„Analiza chemiczna wyrobów ogniotrwałych techniką fluorescencji (XRF) – Metoda perły”.

Rentgenowską analizę fazową surowców chalcedonitowych oraz spieków wykonano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Bruker-AXS D8 DAVINCI wyposażonego w lampę z elektrodą miedzianą. Dyfraktogramy zostały zarejestrowane w zakresie kątowym od  $5$  do  $120^\circ 2\theta$  ( $CuK_\alpha$ ), krok pomiarowy  $0,01^\circ$ , czas pomiaru  $1s$ /krok, a identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów z wzorcami znajdującymi się w bazie ICDD PDF-2 2013 z wykorzystaniem programu DIFFRACplus EVA-SEARCH. Ilościowa analiza fazowa surowców i produktów została przeprowadzona w programie TOPAS v5, z wykorzystaniem metody Rietvelde.

Obserwacje różnicowania składu chemicznego na powierzchni próbek przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową. Badania wykonano w warunkach niskiej próżni, przy użyciu detektora vCD (obrazowanie elektronami wstecznie rozproszonymi). Bezwzorcową analizę składu chemicznego wykonano spektrometrem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

Celem ustalenia temperaturowych przemian surowców wykonano analizę termiczną w zakresie  $20$ – $1200^\circ C$  i  $20$ – $1400^\circ C$ , która została przeprowadzona zgodnie z procedurą badawczą PBS-6-2 wyd. 3. Badanie wykonano przy użyciu analizatora termicznego STA 409 PC (Netzsch) sprzężonego z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS 403 C Aëolos. Analizie poddawano próbkę o masie  $100$  g, którą umieszczano w tyglu z tlenku glinu i ogrzewano z szybkością  $10^\circ C/min$ . do temperatury  $1400^\circ C$ . W trakcie badania przez komorę pieca przepływało powietrze z szybkością  $30$  ml/min. Rejestrowano zmianę masy i efekty cieplne towarzyszące zachodzącym przemianom oraz widmo masowe wydzielających się gazów.

Zestawy surowcowe przygotowano poprzez mieszanie sproszkowanych reagentów w zawiesinie wodnej. Po wysuszeniu wypalanie tych zestawów w temperaturze  $1200^\circ C$  oraz próbek masy kolorowej w temperaturze  $1190^\circ C$  odbywało się w laboratoryjnym piecu komorowym z kantalowymi elementami grzejnymi. Przyrost temperatury wynosił  $150^\circ C/godz.$ , przetrzymanie izotermiczne –  $1$  godzina, studzenie – z bezwładnością pieca.

Do oceny efektywności okluzji hematytu w osnowie z  $SiO_2$  zastosowano test wymywalności spieków na gorąco w roztworze kwasu solnego o stężeniu  $18\%$ . Po zmieleniu spieków oceniano ich zdolności barwiące przy udziale  $6\%$  w masie na płytki podłogowe typu „gres”. Wykonano pomiar barwy próbek badawczych (krążki o średnicy  $45$  mm i grubości  $7$  mm) wypalonych w temperaturze  $1190^\circ C$  poprzez wyznaczenie parametrów  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  za pomocą spektrofotometru (Mastersizer Micro Plus). Interpretację wyników przeprowadzono porównawczo do masy niebarwionej z wykorzystaniem założeń systemu CIELab, w którym  $L^*$  oznacza jasność o wartości  $0$ – $100$ ,  $a^*$  dodatnie – udział barwy czerwonej,  $a^*$  ujemne – zielonej,  $b^*$  dodatnie oznacza udział barwy żółtej,  $b^*$  ujemne – niebieskiej.

## 3. WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

### 3.1. Właściwości surowców

Surowce chalcedonitowe wykorzystane w badaniach stanowiły materiał odpadowy powstający w procesie przeróbki chalcedonitu, magazynowany w osadnikach ziemnych. Ten materiał charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem najdrobniejszych frakcji pod względem składu ziarnowego, mineralnego i chemicznego, co potwierdzają przedstawione wyniki badań. Wyniki analizy chemicznej dwóch odmian surowca chalcedonitowego pokazują duże różnicowanie szczególnie w zawartości  $SiO_2$  –  $11,88\%$ ,  $Al_2O_3$  –  $6,71\%$ ,  $K_2O$  –  $0,87\%$  wag. (tab. 1).

Tab. 1. Wyniki analizy chemicznej surowców chalcedonitowych [% wag.].

| Skład chem. | Strata praż. | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O |
|-------------|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|
| CG(30)      | 0,99         | 96,16            | 1,96                           | 0,36                           | 0,17             | 0,05 | 0,09 | 0,25             | 0,02              |
| CD(06)      | 3,51         | 84,28            | 8,67                           | 1,12                           | 0,41             | 0,21 | 0,48 | 1,12             | 0,23              |

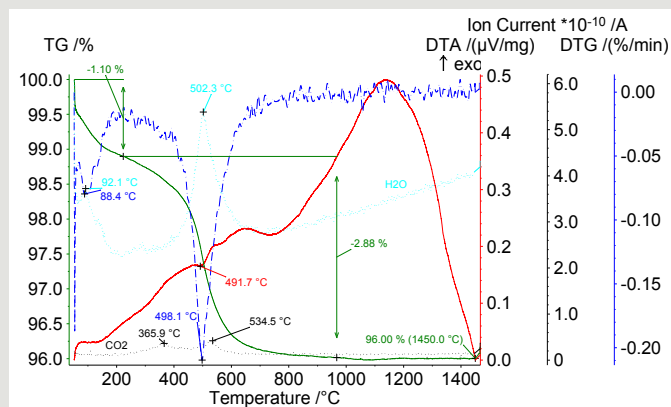
Odpowiednio do ilościowego składu chemicznego występują także różnice w składzie fazowym. Ilościowy udział zidentyfikowanych faz zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Ilościowy skład fazowy surowców chalcedonitowych.

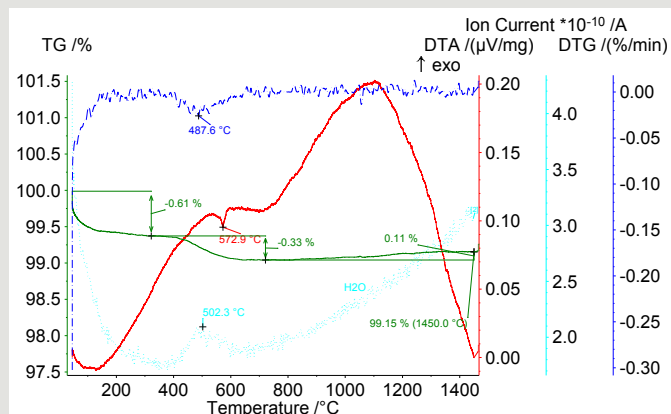
| Gatunek surowca | Skład fazowy  | Udział ilościowy, [%] |
|-----------------|---|-----------------------|
| CG(30)          | Kwarc SiO <sub>2</sub>  | 96,5±1,2              |
|                 | Kaolinit Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>   | 3,5±1,2               |
| CD(06)          | Kwarc SiO <sub>2</sub>  | 75,7±0,7              |
|                 | Kaolinit Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>   | 17,5±0,6              |
|                 | Illit K <sub>0,7</sub> Na <sub>0,02</sub> Ca <sub>0,02</sub> Mg <sub>0,15</sub> Fe <sub>0,4</sub> Al <sub>2,59</sub> Si <sub>3,27</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> | 6,8±0,6               |

W surowcu gruboziarnistym CG(30) zidentyfikowano 96,5% kwarcu i 3,5% kaolinitu. Natomiast w surowcu drobniejszym CD(06) stwierdzono trzy fazy krystaliczne: kwarc w ilości 75,7%, kaolinit – 17,5% oraz illit – 6,8% wag.

Na termogramie próbki CD(06) występują dwa efekty cieplne (rys. 1). Pierwszy w temperaturze około 100°C związany jest z wydzieleniem wody i ubytkiem masy 1,10%. Ubytek masy – 2,88% z maksimum w temperaturze 491,7°C odnosi się do wydzielenia wody międzypakietowej (grupy OH pochodzące z kaolinitu i illitu).



Rys. 1. Termogram próbki chalcedonitu CD(06).



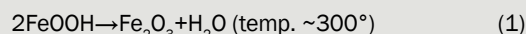
Rys. 2. Termogram próbki chalcedonitu CG(30).

W temperaturze 365,9°C i 534,5°C obserwowane jest wydzielanie CO<sub>2</sub> świadczące o obecności substancji organicznej w badanej próbce surowca.

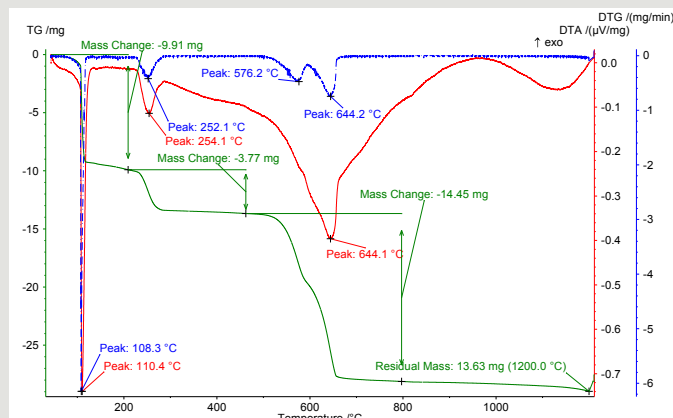
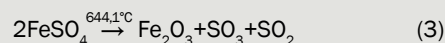
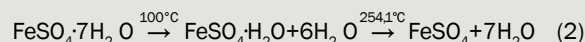
Analiza termiczna próbki chalcedonitu CG(30) wskazuje na wysoką czystość surowca (rys. 2). Potwierdzeniem są małe ubytki masy (0,61% + 0,33%) w temperaturze ~100°C i 572,9°C, odpowiednio do niskiej zawartości fazy ilastej.

Z dwu odmian surowca chalcedonitowego zastosowanych jako baza do wytworzenia materiałów okluzyjnych jeden ma wysoką zawartość SiO<sub>2</sub>, ale jest bardziej gruboziarnisty, drugi jest drobniejszy, ale mniej czysty. Dla celów porównawczych zastosowano również krzemionkę bezpostaciową o nazwie handlowej *arsil* (90% SiO<sub>2</sub>) o charakterystyce określonej atestem producenta.

Jako surowce chromoforowe zastosowano hydroksytlenek i siarczan żelaza, które w procesie termicznym ulegają rozkładowi, dając drobnoziarnisty hematyt o wysokiej reaktywności. Różne warunki przemian termicznych tych surowców powodują, że właściwości (m in. morfologia) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> są zróżnicowane, co powoduje różną efektywność okluzji. Podczas spiekania hydroksytlenek żelaza (III) ulega rozkładowi już w temperaturze ok. 300°C (rys. 3):



podczas gdy etapowy rozkład siarczana żelaza (II) zachodzi w temperaturze ponad 600°C:

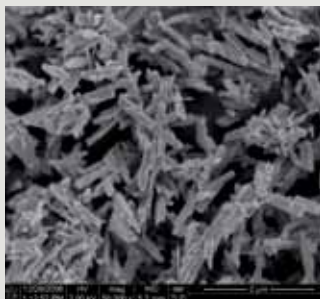


Rys. 3. Termogram siarczana żelaza II (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O).

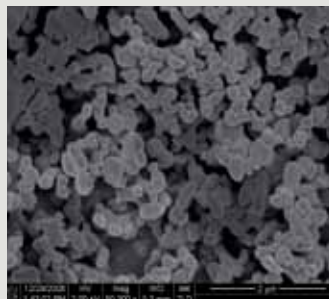
Hematyt stanowiący produkt rozkładu tych surowców chromoforowych charakteryzuje się ponadto zróżnicowaną morfologią i związaną z tym reaktywnością [20, 21] (rys. 4, 5).

Wydłużony kształt ziaren hematytu, którego źródłem jest hydroksytlenek żelaza (rys. 4) zasadniczo odróżnia ten produkt od hematytu (o równomiernych wymiarach krystalitów) otrzymanego w wyniku prażenia siarczana żelaza II (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) (rys. 5).

Efektywność okluzji i związane z tym właściwości pigmentu zależą od morfologii hematytu, a ta od źródła jego pochodzenia. Wydłużone kształty ziaren hematytu trudniej ulegają obudowywaniu niż krystality regularne.



Rys. 4. Obraz SEM hematytu otrzymanego w wyniku prażenia FeO(OH) w temperaturze 500°C. (powiększenie 50000x) [20, 21].



Rys. 5. Obraz SEM hematytu otrzymanego w wyniku prażenia FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O w temperaturze 800°C (powiększenie 50000x) [20, 21].

### 3.2. Charakterystyka produktów spiekania

Zestawy surowcowe miały jednakowy skład chemiczny, różniły się rodzajem użytych surowców (tab. 3). Chromofor żelazowy w ilości 17,98% w przeliczeniu na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wprowadzony był do zestawu surowcowego za pośrednictwem hydroksytlenku (FeOOH) i siarczanu żelaza (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O).

Tab. 3. Ilościowo-jakościowe zestawy surowcowe w cz. wag.

| Surowce/symbol próbki  | F1/CD | F2/CD | F3/CG | F4/CD | F5/CG | F6/A  |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Chalcedonit CD(06)   | 80,0  | 100,0 | -     | 80,0  | -     | -     |
| Chalcedonit CG(30)   | -     | -     | 80,0  | -     | 80,0  | -     |
| Arsil  | -     | -     | -     | -     | -     | 89,9  |
| FeOOH  | 20,0  | 20,0  | 20,0  | -     | -     | 20,0  |
| FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O   | -     | -     | -     | 62,5  | 62,5  | -     |
| Udział chromoforu żelazowego w zestawie surowcowym, w przeliczeniu na Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%] | 17,98 | 15,00 | 17,98 | 17,98 | 17,98 | 17,98 |

Produktami spiekania zestawów surowcowych w standardowych warunkach: temperatura spiekania 1200°C, przetrzymanie izotermiczne – 2 godziny, były czerwono-brązowe spieki o różnej intensywności barwy, będącej wypadkową wpływu hematytu wbudowanego oraz zaadsorbowanego powierzchniowo na ziarnach SiO<sub>2</sub>. Zawartość fazy hematytowej identyfikowanej w produktach wynosi 7,1–15,8% wag. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i jest związana z jakością nośnika krzemionkowego, w mniejszym stopniu z chemiczną formą zastosowanego składnika chromoforowego (tab. 4). W otrzymanych spiekach występuje ponadto kwarc i krystalalit, a w próbce na bazie chalcedonitu (CD) zawierającego zwiększony udział Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – także mullit w ilości 7,4–8,4% wag. Nie stwierdzono występowania tego związku w próbce na bazie surowca CG, o małej zawartości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak i w spieku syntezowanym z arsilem (tab. 4).

Tab. 4. Skład fazowy wybranych spieków wypalonych w temperaturze 1200°C na bazie chalcedonitu i arsilu z różnymi odmianami chromoforu żelazowego.

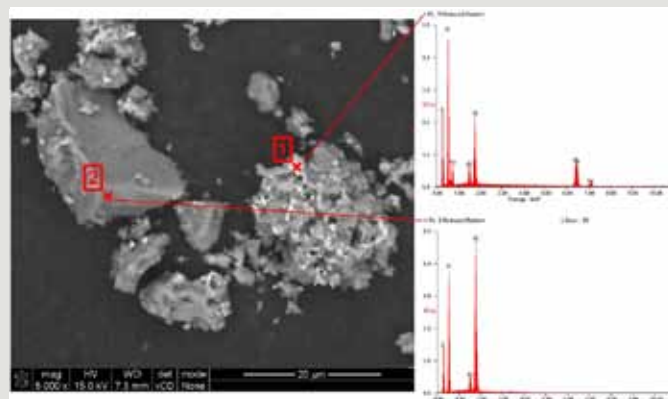
| Zidentyfikowana faza krystaliczna                                    | Oznaczenie próbki badawczej |              |                          |                         |
|--|-----------------------------|--------------|--------------------------|-------------------------|
|  | F-1/CD/FeOOH                | F-3/CG/FeOOH | F-4/CD/FeSO <sub>4</sub> | F-6/A/FeSO <sub>4</sub> |
| SiO <sub>2</sub> – kwarc   | 23,9±0,3                    | 21,4±0,3     | 16,9±0,2                 | nie wykryto             |
| SiO <sub>2</sub> – krystalalit                                       | 52,8±0,8                    | 57,4±0,3     | 62,1±0,6                 | 92,9±0,4                |
| Hematyt  | 15,8±0,3                    | 11,2±0,3     | 12,6±0,2                 | 7,1±0,4                 |
| Mullit Al <sub>(4+2x)</sub> Si <sub>(2-2x)</sub> O <sub>(10-x)</sub> | 7,4±0,1                     | nie wykryto  | 8,4±0,3                  | nie wykryto             |

Hematyt zaadsorbowany powierzchniowo na ziarnach SiO<sub>2</sub> został usunięty ze spieku roztworem HCl (stężenie 18% wag.) na gorąco. Czerwonobrazowe zabarwienie spieków pozostające po operacji wykwaszania świadczy o zaokludowaniu części hematytu przez mikrokryształy SiO<sub>2</sub> podczas spiekania, któremu były poddawane zestawy surowcowe (tab. 5).

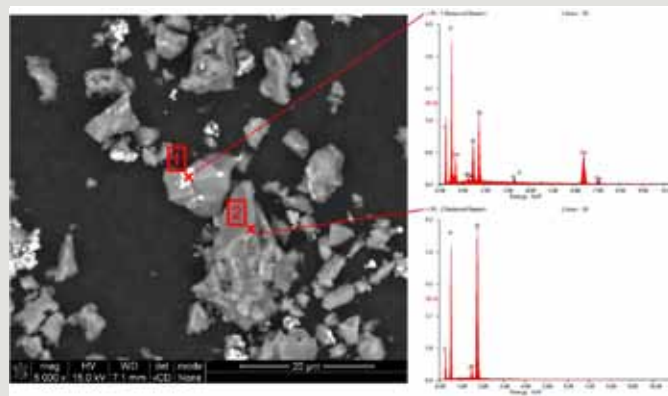
Tab. 5. Efekty procesu okluzji chromoforu żelazowego w zależności od jakości surowców krzemionkowych oraz żelazowych.

| Lp. | Funkcja chromoforu żelazowego w procesie badawczym   | Symbol próbki |                         |                        |
|-----|--|---------------|-------------------------|------------------------|
|     |  | F1/CD/FeOOH   | F4/CD/FeSO <sub>4</sub> | F6/A/FeSO <sub>4</sub> |
| 1   | Chromofor żelazowy w zestawie surowcowym, % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 17,98         | 17,98                   | 17,98                  |
| 2   | Związki żelaza rozpuszczone w wyniku wykwaszania na gorąco, % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9,03          | 8,50                    | 8,14                   |
| 3   | Żelazo oznaczone w osadzie po odmyciu, % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | 8,18          | 9,13                    | 9,73                   |
| 4   | Udział chromoforu wbudowanego w stosunku do wprowadzonego do zestawu surowcowego, %          | 47,53         | 51,79                   | 54,12                  |

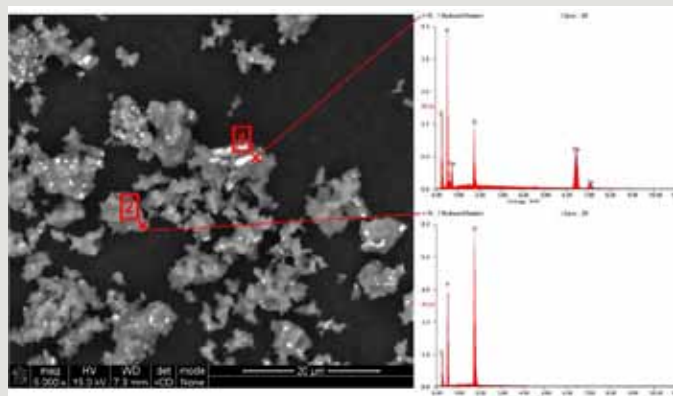
Efektywność procesu rozumiana jako ilość hematytu zaokludowana pomiędzy kryształami SiO<sub>2</sub> częściowo zależy od chemicznej postaci chromoforu żelazowego (korzystny jest siarczan FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), ale w większym stopniu od właściwości, głównie uziarnienia surowca krzemionkowego pełniącego funkcję matrycy. W temperaturze spiekania 1200°C otrzymany produkt na bazie arsilu (krzemionka bezpostaciowa) jest drobniejszy niż produkty uzyskane z chalcedonitu (rys. 6, 7, 8).



Rys. 6. Obrazowanie BSE próbki F1/CD/FeOOH.



Rys. 7. Obrazowanie BSE próbki spieku F4/CD/FeSO<sub>4</sub>.

Rys. 8. Obrazowanie BSE próbki F6/A/FeSO<sub>4</sub>.

Zbadano właściwości barwiące zmielonych spieków przy udziale 4% do masy gresowej. Zabarwienie masy uzyskanej po wypaleniu (w temperaturze 1190 °C) odpowiednich kształtek wyrażone za pomocą parametrów  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  przedstawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Parametry barwy masy gresowej wypalanej w temperaturze 1190°C zabarwionej produktami spiekania zestawu o składzie SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w ilości 4%.

| Lp | Oznaczenie próbek masy  | Parametry barwy |                               |                            |
|----|-------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------|
|    |                         | Jasność, $L^*$  | Udział barwy czerwonej, $a^*$ | Udział barwy żółtej, $b^*$ |
|    | Masa nie barwiona       | 72,07           | 3,35                          | 12,44                      |
| 1  | F1/CD/FeOOH             | 46,55           | 9,91                          | 15,66                      |
| 2  | F3/CG/FeOOH             | 48,16           | 8,94                          | 14,19                      |
| 3  | F4/CD/FeSO <sub>4</sub> | 50,83           | 10,99                         | 16,11                      |
| 4  | F6/A/FeSO <sub>4</sub>  | 52,40           | 9,06                          | 13,72                      |

W stosunku do pigmentów SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pochodzących z importu [2], właściwości barwiące otrzymanych produktów – pigmentów ocenia się na poziomie średnim. Znacząco wyższe wartości parametrów  $b^*$  niż parametrów  $a^*$  powodują brązową kolorystykę masy gresowej, dla której wykonano testy barwienia.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wstępne potwierdzają właściwości sorpcyjne drobnych frakcji chalcedonitowych względem hematytu. Absorpcja hematytu i okludowanie go w matrycy SiO<sub>2</sub> podczas spiekania prowadzi do powstania barwnych czerwono-brązowych spieków, których potwierdzona trwałość termiczna i chemiczna stwarza możliwość wykorzystania ich jako środków do barwienia tworzyw ceramicznych, wypalanych w wysokiej temperaturze (~1200°C).

## LITERATURA

- [1] Nziemiec Z., Dziubak C., Najduchowska M., Wykorzystanie oczyszczonych frakcji chalcedonitu z kopalni „Inowódz” w przemyśle ceramiki i materiałów budowlanych, Sprawozdanie ICI MB, 2015 r. (niepublikowane)
- [2] Dziubak C., Gasiński A., Pigmenty nieorganiczne nowej generacji do barwienia mas ceramicznych, Sprawozdanie ISIC 2004, (niepublikowane)
- [3] Dziubak C., Nieorganiczne pigmenty inkluzyjne, „Szkło i Ceramika” 2005, nr 2, ss. 2–5
- [4] Cieczińska M., Szklą do immobilizacji odpadów radioaktywnych, „Szkło i Ceramika” 2010, nr 1, ss. 16–19
- [5] Zawada A., Łęgowik I., Strzelecka M., Immobilizacja nieorganicznych odpadów stałych w materiałach spiekanych, „Szkło i Ceramika” 2013, nr 2, ss. 14–18.
- [6] Dziubak C., Ekologiczny pigment cyrkonowo-żelazowy, „Materiały Ceramiczne” 2008, R. 60, nr 4, ss. 149–152
- [7] Trojan M., Oranżowy ceramiczny pigment typu ZrSiO<sub>4</sub>-Cd(S,Se), „Sborník Vedeckých Práci. Scientific Papers” 1986, nr 49, ss. 251–269
- [8] Berry F.J., Eadon D., Holloway J., Smart L.E., Iron-doped zircon: the mechanism of formation, „Journal of Materials Science” 1999, nr 34, ss. 3631–3638
- [9] Broll A., Zirkonfarbkörper – durch Neuen twicklungen eine lücken lose Farb palette für die Keramische Industrie, „Keramische Zeitschrift” 1978, Jg. 30, H. 6, ss. 324–325
- [10] Lambies Lavilla V., Rincon Lopez J.M., Study of Mechanism of Formation of Zircon-Cadmium Sulfoselenide Pigment, „Transaction Journal British Ceramic Society” 1981, nr 3, ss. 105–108
- [11] Li D., Wu D., Wang X., Lu L., Yang X., Rapid preparation of porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites via an organic precursor, „Materials Research Bulletin”, R. 36, 2001, nr 2, ss. 2437–2442
- [12] Bondioli F., Manfredini T., Siligardi C., Ferrari A. M., A new glass-ceramic red pigment, „Journal of the European Ceramic Society” 2004, nr 24, ss. 3593–3601
- [13] Gualtieri A.F., Natural red pigment for single-fired ceramic glaze, „American Ceramic Society Bulletin” 2002, R. 81, nr 12, ss. 48–52
- [14] Hosseini-Zori M., Taheri-Nassaj E., Mirhabibi A.R., Effective factors on synthesis of the hematite-silica red inclusion pigment, „Ceramics International” 2008, nr 34, ss. 491–496
- [15] Yang-Su Han, Seon-Mi Yoon, Dong-Kuk Kim, Synthesis of Monodispersed and Spherical SiO<sub>2</sub>-coated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle, „Bulletin Korean Chemical Society” 2000, R. 21, nr 12, ss. 1193–1198
- [16] Llusar M., Royo V., Badenes J.A., Tena M.A., Monrós G., Nanocomposite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> inclusion pigments from post-functionalized mesoporous silicas, „Journal of the European Ceramic Society” 2009, R. 29, nr 16, ss. 3319–3329
- [17] Chanéac C., Tronc E., Jolivet J.P., Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization, „Journal Material Chemistry” 1996, R. 6, nr 12, ss. 1905–1911
- [18] Dziubak C., Pigmenty ceramiczne – wytwarzanie i stosowanie, Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole-Warszawa 2016
- [19] Puff Z., Dziubak C., Jehn-Olszewski R., Zastosowanie młku chalcedonitowego do wytwarzania ceramiki budowlanej, „Materiały Międzynarodowej Konferencji”, Mądralin 1997, ss. 97–104
- [20] Dziubak C., Fizykochemiczne podstawy syntezy pigmentów cyrkonowych, „Ceramika” 2012, tom 112, Kraków 2012
- [21] Dziubak C., Jakość surowca chromoforowego a właściwości barwiące pigmentu cyrkonowo-żelazowego, „Szkło i Ceramika” 2009, nr 1, ss. 5–9