

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 21**  
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok VIII**

**Warszawa–Opole 2015**

---

JÓZEF ZAWIŁA\*

JOANNA RYBICKA-ŁADA\*\*

# Możliwości wykorzystania surowców odpadowych przemysłu cementowego i przetwórstwa mineralnego do produkcji materiałów szklistych i szklano-krystalicznych

## Część 1 – Materiały szklano-krystaliczne na bazie odpadowego pyłu cementowego i perlitu

**Słowa kluczowe:** surowce odpadowe, materiały szklano-krystaliczne, obróbka termiczna, krystalizacja, skład fazowy.

W artykule omówiono możliwości uzyskania materiałów szklano-krystalicznych na bazie odpadowego pyłu cementowego i perlitu. Biorąc pod uwagę ich skład chemiczny, zaprojektowano materiały z układu  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ , uzupełniając skład surowcowy o dodatkowy surowiec pochodzenia mineralnego będący źródłem MgO. Zaprezentowano ich składy chemiczne i warunki obróbki termicznej.

Materiały szklano-krystaliczne otrzymywano prowadząc kontrolowaną krystalizację szkła w zakresie temperatury 950–1050°C bez stosowania dodatkowych nukleatorów krystalizacji oraz z ich udziałem w postaci tlenków  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ .

Analiza składu fazowego XRD w pełni potwierdziła szklano-krystaliczny charakter uzyskanych materiałów. Wyniki badań pokazały, że głównymi fazami krystalicznymi analizowanych materiałów po ich obróbce w temperaturze 1000–1050°C i w czasie 180–300 minut są: diopsyd, anortyt i wolastonit, a ich udział zależy od składu wyjściowego.

Opracowane w warunkach laboratoryjnych materiały szklano-krystaliczne na bazie pyłu cementowego i perlitu wykazują zdecydowanie większą twardość aniżeli szkło, z którego powstały w wyniku obróbki termicznej. Odznaczają się te materiały równomierną, krystaliczną strukturą i zróżnicowaną kolorystyką, mogą więc znaleźć różnorodne zastosowanie, np. jako materiały okładzinowe – ścienne i podłogowe, do wyrobu różnego rodzaju blatów, płyt itp.

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, j.zawila@icimb.pl

\*\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, j.rybicka-lada@icimb.pl

## 1. Wstęp

Szybki i dynamiczny rozwój wielu gałęzi przemysłu w ostatnich dziesięcioleciach, w tym zwłaszcza przemysłu materiałów budowlanych, przyczynia się do poszukiwania nowych, tańszych materiałów (zarówno o charakterze konstrukcyjnym i wykończeniowym, jak i dla zastosowań infrastrukturalnych) i surowców – niejednokrotnie o lepszych niż tradycyjne właściwościach użytkowych. Równocześnie problemy wyczerpywania się naturalnych zasobów energii, a w związku z tym stały wzrost cen surowców energetycznych, jak również nasilające się zanieczyszczenie środowiska naturalnego powoduje konieczność opracowania nowych materiałów wychodzących naprzeciw potrzebom energooszczędności oraz technologii możliwie bezodpadowych i o z góry żądanych właściwościach, które następnie stają się składnikiem różnego rodzaju materiałów budowlanych, polepszając ich właściwości użytkowe lub czyniąc je bardziej konkurencyjnymi. W ostatnich latach duży nacisk położony jest na wszystkie aspekty związane z ochroną środowiska naturalnego. Jednym z jego przejawów jest dążenie do modernizacji i wprowadzania do przemysłu elementów zrównoważonego rozwoju – odpowiednie wykorzystanie zasobów naturalnych i prowadzenie procesów technologicznych przyjaznych dla środowiska.

Odpadowymi surowcami krzemionkowymi, na bazie których możliwe jest uzyskanie nowych materiałów szklano-krystalicznych, mogących mieć szersze zastosowanie zwłaszcza w branży materiałów budowlanych, są między innymi pył cementowy i perlit. Tradycyjne przetwórstwo rudy perlitowej, aktualnie stosowane w kraju i za granicą, pozwala otrzymywać perlit ekspandowany w formie drobnoziarnistej, przy dużym udziale pylistego odpadu, dochodzącym do 50% całej produkcji. Utylizacja tego odpadu jest trudna i kosztowna. To sprawia, że w efekcie odpady są składowane w zakładach produkcyjnych, gdzie blokują miejsce, które powinno być przeznaczone pod nowe inwestycje i rozwój zakładu, a także stanowią zagrożenie dla zdrowia (pylica) i przyczyniają się do znacznego zanieczyszczenia środowiska naturalnego [1–3]. Z kolei produkty procesu ekspandacji rudy perlitowej mają obecnie zastosowanie głównie w formie drobnoziarnistej. W związku z tym w budownictwie służą głównie do wytwarzania zasypek izolacyjnych, jako dodatek uszlachetniający do zapraw, mas tynkarskich i innych, służących do otrzymywania wyrobów izolacyjnych. W mniejszych ilościach znajdują też zastosowanie w drogownictwie, przemyśle chemicznym i spożywczym (filtrowanie napojów), a nawet w rolnictwie (podłoża).

Utylizacja pyłu cementowego nastrocza podobnych problemów co odpadowego pyłu perlitowego. Jak wiadomo, pył cementowy stanowi odpad towarzyszący

produkcji cementu głównie metodą suchą. Ilość tego pyłu, w przypadku większych zakładów może dochodzić nawet do 600 ton/dobę. Co prawda, część powstającego pyłu jest zawracana do produkcji cementu, lecz w ograniczonym zakresie z uwagi na wysoką zawartość w nim tlenków alkalicznych, które w negatywny sposób wpływają na właściwości produktu finalnego. Pozostała ilość, zalegając w otoczeniu cementowni, może stwarzać poważne problemy pod względem ochrony środowiska i gospodarki odpadami – może naruszać właściwości chemiczne gleb, wywołując przede wszystkim zmianę odczynu (przy długim zaleganiu pyłów alkalicznych powstaje efekt podobny do przepapnowania gleb) oraz zmiany składu gatunkowego organizmów żywych. Największym problemem w przypadku pyłu cementowego nie jest jego ilość, a stopień rozdrobnienia (1–10  $\mu\text{m}$ ), który jest niebezpieczny dla ludzi – tak małe cząstki łatwo przedostają się do płuc podczas oddychania i mogą wywołać poważne problemy zdrowotne.

Istnieją wzmianki literaturowe, w tym patentowe, na temat perlitu i pyłu oraz możliwości wykorzystania ich jako surowców odpadowych. Poza budownictwem, w znacznie mniejszej skali, perlit może znajdować zastosowanie w hutnictwie, odlewnictwie, energetyce, ciepłownictwie i w przemyśle chemicznym (zасыпки izolacyjne i izolacyjno-egzotermiczne, materiały ogniotrwałe, kształtki termoizolacyjne, ochrona rurociągów, sorbent nafty, benzyny, olejów, tłuszczu, smarów, terpentyny i innych cieczy tłustych). Jednym z możliwych zastosowań perlitu, podobnie jak niektórych innych przeobrażonych szkieł naturalnych, jest dodatek do cementów portlandzkich w charakterze pucolany jako substytut klinkieru [4–5]. W dostępnej literaturze nie napotkano natomiast opisów otrzymywania materiałów szklano-krystalicznych na bazie perlitu.

Jeżeli chodzi o wykorzystanie pyłu cementowego do produkcji materiałów szklano-krystalicznych, to z informacji literaturowych wynika, że częściej prowadzone są badania nad zastosowaniem tego surowca do wytworzenia różnego rodzaju szkło-ceramiki aniżeli do topienia szkieł. Duża zawartość CaO i stosunkowo niewielka  $\text{SiO}_2$  w pyłu jest w tym przypadku zaletą. Według A. Katza [6] pył cementowy może być stosowany w formie dodatku do otrzymywania konwencjonalnych kompozytów ceramicznych – wzmacnia bowiem ich mechaniczne i termiczne właściwości. Z kolei G.A. Khater [7] podjął próbę uzyskania szkło-ceramiki metodą kontrolowanej krystalizacji, wykorzystując do tego celu pył cementowy, granit, piasek kwarcowy i magnezyt.

Materiały szklano-krystaliczne znajdują wiele technicznych zastosowań, np. w budownictwie, gospodarstwie domowym, czy też w mikroelektronice. Użycie surowców odpadowych, takich jak np. pył cementowy i perlit do produkcji tego rodzaju materiałów jest wysoce uzasadnione zarówno pod

względem technologicznym, jak i ekonomicznym. Od wielu lat obserwuje się stały rozwój zainteresowania szkło-ceramiką opartą o krzemianowy łańcuch strukturalny.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Charakterystyka pozyskanych do badań surowców odpadowych

#### Pył cementowy

Pył cementowy jest półproduktem powstającym w produkcji cementu. Wyglądem przypomina cement portlandzki i zawiera mikronizowane cząstki, które wyłapywane są w systemie elektrostatycznego odpylania podczas produkcji klinkieru. Pył cementowy bywa niekiedy klasyfikowany ze względu na metodę produkcji (metoda mokra lub sucha) oraz ze względu na stopień separacji – pył w części separowany i zawracany do pieca lub w całości separowany i gromadzony.

Skład chemiczny pyłu zależy jest od rodzaju surowców użytych do produkcji klinkieru, jak i od rodzaju paliwa użytego do opalania pieca. Każdy pył zawiera sporą ilość wolnego wapna, którego koncentracja jest największa w jego grubszych cząstkach gromadzących się najbliżej pieca obrotowego, przy czym pył powstający w mokrej metodzie produkcji zawiera wolnego wapna mniej aniżeli pył pochodzący z metody suchej. Drobniejsze cząstki pyłu odznaczają się z kolei wyższą koncentracją siarczanów i alkaliów.

Pył cementowy z bypassów powstaje przy produkcji cementu w specyficznych warunkach. Pyły te można podzielić na dwa rodzaje w zależności od miejsca, z którego są pobierane. Pierwszy rodzaj to pyły odbierane przy zimnym końcu pieca, a drugi po dodaniu mączki wapiennej w celu przeciwdziałania zatykaniu przewodów.

Do badań i prób laboratoryjnych wykorzystano pył cementowy z bypassów, otrzymany od jednego z krajowych producentów cementu. Charakterystykę pozyskanego pyłu cementowego, obejmującą jego ocenę wizualną, analizę chemiczną i granulometryczną, podano w tabeli 1.

Skład chemiczny dostarczonej próbki pyłu z bypassów oznaczono na drodze rentgenowskiej analizy chemicznej z wykorzystaniem spektrometru Philips PW 2400, natomiast stopień rozdrobnienia określono metodą analizy sitowej, używając do tego celu sit o rozmiarach oczek: 0,250 mm, 0,125 mm, 0,063 mm oraz 0,045 mm.

Tabela 1

## Charakterystyka pozyskanego do badań pyłu cementowego

Rodzaj pyłu	Uziarnienie [mm]					Obecna forma przetwórstwa	Skład chemiczny [% mas.]
	udział frakcji [% mas.]						
	< 0,045	0,045– –0,063	0,063– –0,125	0,125– 0,250	> 0,250		
Pył cementowy z bypassów: suchy, zbrylony o jednolitej szarokremowej barwie	95,98	1,26	1,90	0,56	0,30	odpad – nieprzetwarzany	13,91 SiO <sub>2</sub> , 3,39 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 54,25 CaO, 5,95 K <sub>2</sub> O, 2,02 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,43 MgO, 0,28 Na <sub>2</sub> O, 1,26 SO <sub>3</sub> , 4,13 Cl

Źródło: Opracowanie własne.

## Perlit

Perlit stanowi przeobrażoną magmową skałę wylewną zbudowaną ze szkliwa wulkanicznego, utworzoną w dawnych epokach geologicznych i zawierającą w swojej strukturze od 2 do 6% objętości wody w formie związanej. Pod względem chemicznym perlit stanowi uwodniony kwaśny glinokrzemian potasowo-sodowy, zawierający także inne pierwiastki. Jego zasadniczą cechą, różniącą go od innych szkieł wulkanicznych, jest zdolność ekspansji w postaci 4–20-krotnego zwiększania pierwotnej objętości podczas podgrzewania do określonego punktu w zakresie temperatury mięknięcia.

Pomimo stosunkowo niewysokiej ceny i dobrych właściwości izolacyjnych, perlit ekspandowany nie jest tak powszechnie stosowanym materiałem jak np. styropian granulowany. Powodem takiego stanu rzeczy jest to, że duża porowatość otwarta, dzięki której perlit ma tak dobre właściwości izolacyjne, jest jednocześnie problemem w zapewnieniu powtarzalności produkowanych na jego bazie wyrobów.

Do badań i prób laboratoryjnych wykorzystano pył perlitowy pozyskany od jednego z krajowych producentów perlitu ekspandowanego. Charakterystykę pozyskanego pyłu obejmującą jego ocenę wizualną, analizę chemiczną i granulometryczną podano w tabeli 2.



T a b e l a 2

## Charakterystyka odpadowego pyłu perlitowego

Rodzaj perlitu	Uziarnienie [mm]					Obecna forma przetwórstwa	Skład chemiczny [% mas.]
	udział frakcji [% mas.]						
	< 0,045	0,045– –0,063	0,063– –0,090	0,090– –0,125	> 0,125		
Pył perlitowy (PEX 40): suchy, lekko zbrylony o jednolitej kremowej barwie	16,64	6,56	32,84	29,84	14,12	nieprzetwarzany, odpad zalegający na hałdach	74,6 SiO <sub>2</sub> , 14,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4,7 K <sub>2</sub> O, 2,3 Na <sub>2</sub> O, 0,9 CaO, 1,2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,1 MgO

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Skład chemiczny dostarczonej próbki pyłu perlitowego oznaczono na drodze klasycznej analizy chemicznej, natomiast stopień rozdrobnienia określono metodą analizy sitowej, używając do tego celu sit o bokach oczek: 0,125 mm, 0,090 mm, 0,063 mm oraz 0,045 mm.

## 2.2. Próby uzyskania materiałów szklano-krystalicznych na bazie pyłu cementowego i perlitu

Celem prób i badań było zaprojektowanie składów tlenkowych i surowcowych zestawów na materiały szklano-krystaliczne z wykorzystaniem surowców odpadowych, ustalenie warunków obróbki termicznej wytopionych szkieł i wykonanie badań wybranych właściwości fizykochemicznych uzyskanych materiałów.

Zgodnie z przyjętym założeniem do prób otrzymywania materiałów szklano-krystalicznych wykorzystano surowce odpadowe powstające w przemyśle cementowym i w przetwórstwie surowców mineralnych, tj. pył cementowy z by-passów i perlit. Biorąc pod uwagę ich skład chemiczny przyjęto, że materiałami szklano-krystalicznymi powinny być materiały z układu SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co wymagało uzupełnienia składu surowcowego o dodatkowy surowiec pochodzenia mineralnego będący źródłem MgO. Był to magnezyt pochodzący ze złóż krajowych, stosowany szerzej w przemyśle ceramicznym.

Uwzględniając charakter i skład chemiczny użytych surowców, starano się zaprojektować materiały szklano-krystaliczne oparte na trzech głównych fazach krystalicznych: diopsydzie (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) i anortycie (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) pozostających w stałej eutektycznej proporcji oraz na wolastonicie (CaSiO<sub>3</sub>), którego nominalny udział w składzie był zmienny. Ponadto, starano się określić wpływ dodatku

niektórych tlenków ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ ) na proces krystalizacji opracowanych materiałów szklano-krystalicznych.

### Przygotowanie próbek

Zestawy odpowiadające przyjętym założeniom przygotowywano obliczając odpowiednie wzajemne proporcje pyłu cementowego, perlitu, magnezytu i piasku szklarskiego. Proporcje te i składy tlenkowe zaprojektowanych szkieł podano w tabelach 3 i 4.

Tabela 3

*Skład tlenkowy opracowanych materiałów szklano-krystalicznych*

Symbol szkła	Udział tlenku [% mas.]						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
G – 1	46,2	10,0	27,8	6,9	1,7	2,0	5,4
G – 2	46,5	8,4	30,7	5,9	1,6	1,6	5,3
G – 3	47,0	7,1	33,0	5,0	1,4	1,3	5,2
G – 4	47,7	5,8	35,3	4,0	1,3	0,9	5,0
G – 5	48,1	4,3	37,9	3,1	1,1	0,6	4,9

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 4

*Skład surowcowy opracowanych materiałów szklano-krystalicznych*

Symbol szkła	Udział surowca [% mas.]			
	pył cementowy	pył perlitowy PEX-40	magnezyt gatunek R-40	piasek szklarski klasa I
G – 1	47,5	43,9	8,6	–
G – 2	53,0	33,5	6,4	7,1
G – 3	57,5	24,9	4,3	13,3
G – 4	62,1	16,0	2,1	19,8
G – 5	67,0	6,7	–	26,3

Źródło: Opracowanie własne.

Badania wpływu dodatku tlenków  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  na proces krystalizacji opracowanych materiałów szklano-krystalicznych prowadzono na bazie materiału G – 1, uzyskanego z odpadowego pyłu cementowego, perlitu i magnezytu. Do podstawowego zestawu na szkło G – 1 wprowadzano tlenki  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ , pojedynczo i we wzajemnej kombinacji tych tlenków, w ilościach 1–5% mas.

Przygotowane zestawy w ilościach odpowiadających 100 g szkła zasypywano i topiono w elektrycznym piecu komorowym w temperaturze 1480–1500°C, przez 120 minut. Wytopy prowadzono w atmosferze powietrza. Wytopioną (jednorodną i stosunkowo dobrze wyklarowaną) masę szklaną wylewano na płytę żeliwną, otrzymując próbki w formie „placków” (ryc. 1), które następnie poddawano odprężaniu w elektrycznym piecu komorowym typu POK-70, w temperaturze 680–700°C.





Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Szkło G – 1 w świetle przechodzącym i odbitym

### Obróbka termiczna

Celem obróbki termicznej, obejmującej z reguły dwie fazy, jest wytworzenie w szkłe mikrokryształicznej struktury o właściwościach przewyższających właściwości szkła wyjściowego. W fazie pierwszej ogrzewa się szkło do temperatury nukleacji, w której przetrzymywane jest ono zwykle przez 1–3 godzin. Temperatura nukleacji odpowiada temperaturze, przy której szkło osiąga lepkość pomiędzy  $10^{11}$  a  $10^{12}$  dPas – w praktyce przyjmuje się, że powinna to być temperatura wyrażona wzorem  $T_g + 50$ , gdzie  $T_g$  oznacza temperaturę transformacji szkła. Przetrzymywanie szkła w temperaturze nukleacji sprawia, że w objętości masy szklanej powstają zarodki kryształów – im dłużej szkło będzie przetrzymywane w tej temperaturze, tym więcej zarodków zostanie wytworzonych. Idealny stan to taki, kiedy w szkłe powstanie bardzo duża ilość równomiernie rozproszonych zarodków.

W drugiej fazie obróbki termicznej, prowadzonej w znacznie wyższej temperaturze, następuje wzrost powstałych zarodków kryształicznych do odpowiedniej wielkości kryształów. Temperatura drugiej fazy obróbki powinna być tak dobrana, by umożliwić krystalizację w całej objętości masy szklanej, w możliwie krótkim czasie.

Obróbkę termiczną wytopionych szkieł prowadzono przy następujących parametrach:

- temperatura nukleacji – 730–750°C,
- czas nukleacji – 60–120 minut,
- temperatura właściwej krystalizacji – 950–1050°C,
- czas krystalizacji – 180–300 minut.

Obróbkę termiczną wytopionych szkieł prowadzono w elektrycznym piecu muflowym, umożliwiającym pełną regulację temperatury, czasu i szybkości grzania. Każda z próbek szkła po umieszczeniu jej w piecu była wygrzewana z zachowaniem przyjętych parametrów obróbki. Po zakończeniu procesu obróbki

uzyskane materiały szklano-krystaliczne odprężano i studzono wraz z piecem do temperatury otoczenia. By dokonać wizualnej oceny stopnia krystalizacji uzyskanych materiałów, cięto je na pile diamentowej, szlifowano i polerowano, uzyskując próbki w kształcie małych płytek.

## 2.3. Metodyka badań

### Badania termiczne

Próbki wytopionych szkieł po uprzednim ich sproszkowaniu poddano badaniom z wykorzystaniem metody termicznej analizy różnicowej (DTA) i termogravimetrii (TG). W tym celu użyto analizatora termicznego marki NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, przeznaczonego do badań TG, TG-DTA, TG-DSC. Pomiar DTA przeprowadzono na rozdrobnionych próbkach o masie ok. 60 mg, które umieszczano w tyglach ceramicznych ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), w celu ogrzania ich do temperatury  $1400^\circ\text{C}$ , w atmosferze powietrza (szybkość przepływu gazu  $40\text{ ml/min}$ ). Przyrost temperatury wynosił  $10^\circ\text{C/min}$ . Wyniki rejestrowano w postaci krzywych DTA/TG w funkcji temperatury, które obrazowały charakterystykę termiczną badanych próbek.

### Badania składu fazowego metodą analizy rentgenograficznej XRD

Badania rentgenograficzne przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert firmy Panalytical. Do pomiarów wykorzystano promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ , monochromatyzacji promieniowania dokonano z użyciem monochromatora Johanssona. Pomiar przeprowadzono w zakresie  $5\text{--}70^\circ [2\theta]$ , z krokiem pomiarowym ok.  $0,008 [^\circ]$ , przy stałej szczelinie  $1/16 [^\circ]$ . Rentgenowską fazową analizę jakościową wykonano korzystając ze zintegrowanej z programem X'Pert HighScore Plus bazy danych, zawierającej karty identyfikacyjne JCPDS ICDD, analizę ilościową wykonano w oparciu o analizę Rietvelda.

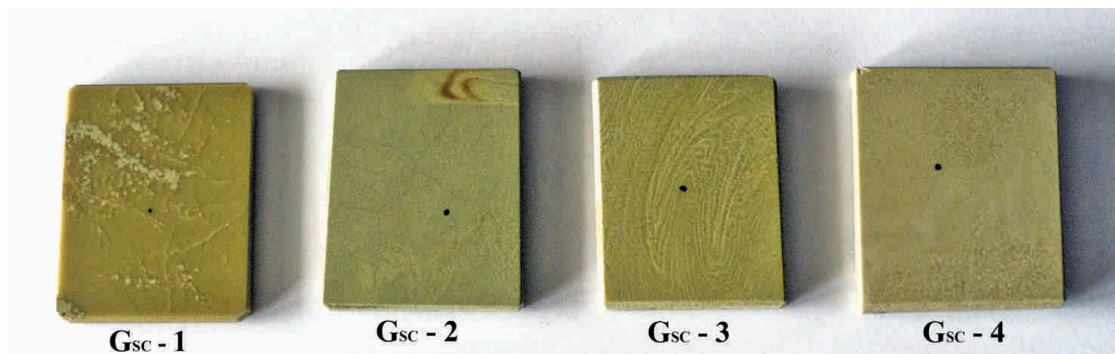
### Badania mikrotwardości

Badania mikrotwardości przeprowadzono zgodnie z normą ISO 9385:1990 – Szkło i tworzywa szklano-krystaliczne. Badania twardości metodą Knoop.

## 2.4. Analiza wyników badań

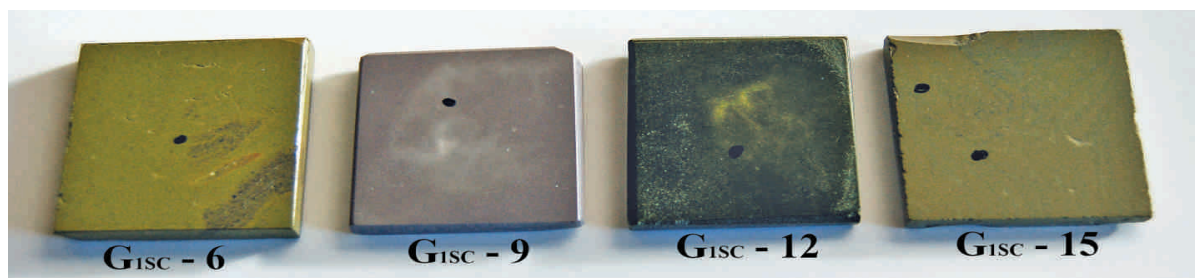
Analizując rezultaty obróbki termicznej, można było zauważyć, że krótszy czas przetrzymywania i niższa temperatura sprzyjają jedynie częściowej krystalizacji – bardziej powierzchniowej aniżeli objętościowej. Dopiero obróbka termiczna prowadzona w temperaturze  $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$  i w czasie 300 minut pozwoliła na pełną krystalizację (w całej objętości) wszystkich pięciu szkieł. W przypadku szkieł domieszkowanych tlenkami, w całej objętości i w krótszym czasie (180 min) krystalizowały szkła z dodatkiem tlenków  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ . Uzyskane materiały były całkowicie nieprzejrzyste

(opakowe), w przelomie przypominające kamienie i odznaczały się barwą od beżowobrazowej i zgnilozielonej do jasnopopielatej (ryc. 2 i 3).



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Materiały szklano-kryształiczne uzyskane na bazie pyłu cementowego i perlitu po obróbce termicznej w temperaturze 1050°C i w czasie 300 minut



Źródło: Opracowanie własne.

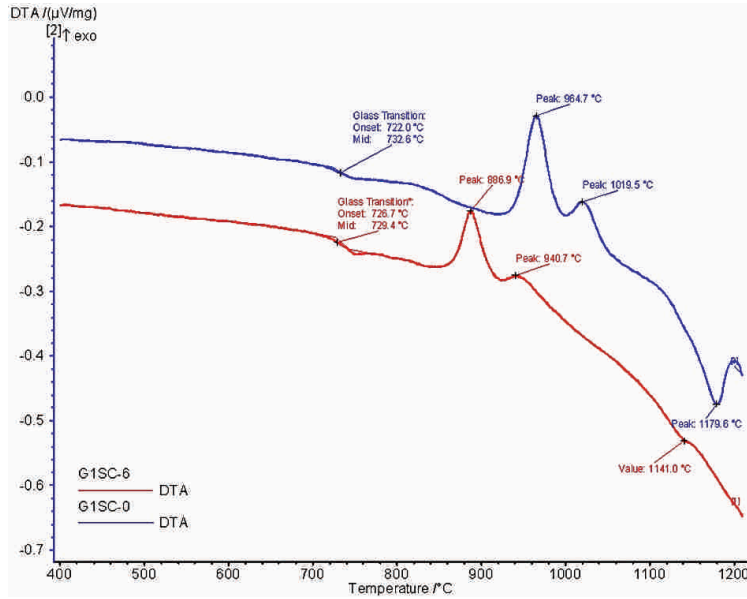
Ryc. 3. Materiały szklano-kryształiczne uzyskane na bazie szkła G - 1 po domieszkowaniu tlenkami:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{G}_{1\text{SC}} - 6$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $\text{G}_{1\text{SC}} - 9$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{G}_{1\text{SC}} - 12$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  ( $\text{G}_{1\text{SC}} - 15$ ) i po obróbce termicznej w temperaturze 1050°C i w czasie 180–300 minut

Na rycinach 4–6 zamieszczono wyniki analizy DTA-TG wykonanej dla szkła G - 1 oznaczonego jako  $\text{G}_{1\text{SC}} - 0$  oraz dla szkieł domieszkowanych tlenkami: 3,0%  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5,0\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (szkło  $\text{G}_{1\text{SC}} - 6$ ); 5,0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (szkło  $\text{G}_{1\text{SC}} - 12$ ) i 3,0%  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5,0\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5,0\%$   $\text{TiO}_2$  (szkło  $\text{G}_{1\text{SC}} - 15$ ).

Obserwacja krzywych DTA pozwala stwierdzić, że ich ogólna charakterystyka jest dość podobna, mimo to krzywe DTA różnią się między sobą umiejscowieniem efektów termicznych i ich intensywnością.

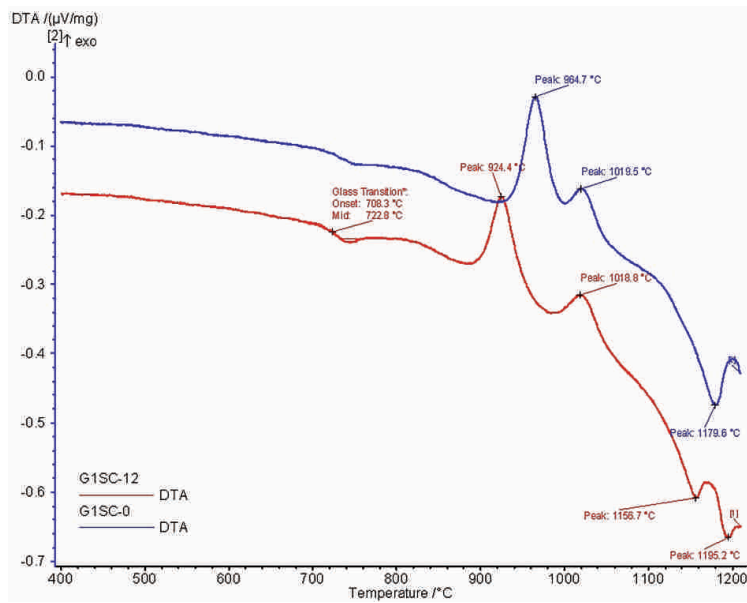
Wszystkie krzywe DTA pokazują efekty endotermiczne pomiędzy 723–737°C, które należy przypisać transformacji szkieł ze stanu stałego do stanu ciekłego. Na krzywych widać też wyraźne efekty egzotermiczne, które z kolei są dowodem na zachodzące reakcje krystalizacji.

Z obserwacji krzywych DTA widać również, że wprowadzenie do zestawu nukleatorów w postaci tlenków  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  powoduje obniżenie temperatury krystalizacji w stosunku do materiału bazowego  $\text{G}_{1\text{SC}} - 0$  największe, bo wynoszące prawie 80°C w przypadku kombinacji tlenków  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  (materiał  $\text{G}_{1\text{SC}} - 15$ ).



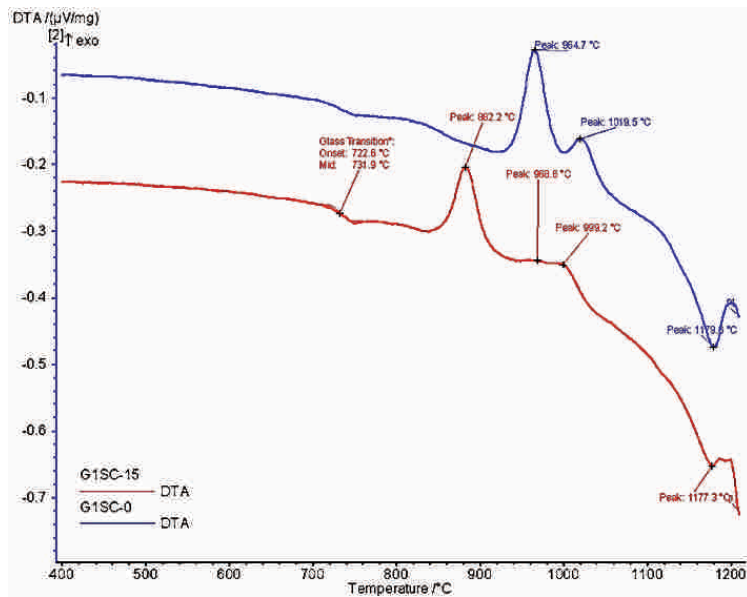
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Krzywe DTA dla szkieł  $G1_{SC} - 0$  i  $G1_{SC} - 6$



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Krzywe DTA dla szkieł  $G1_{SC} - 0$  i  $G1_{SC} - 12$



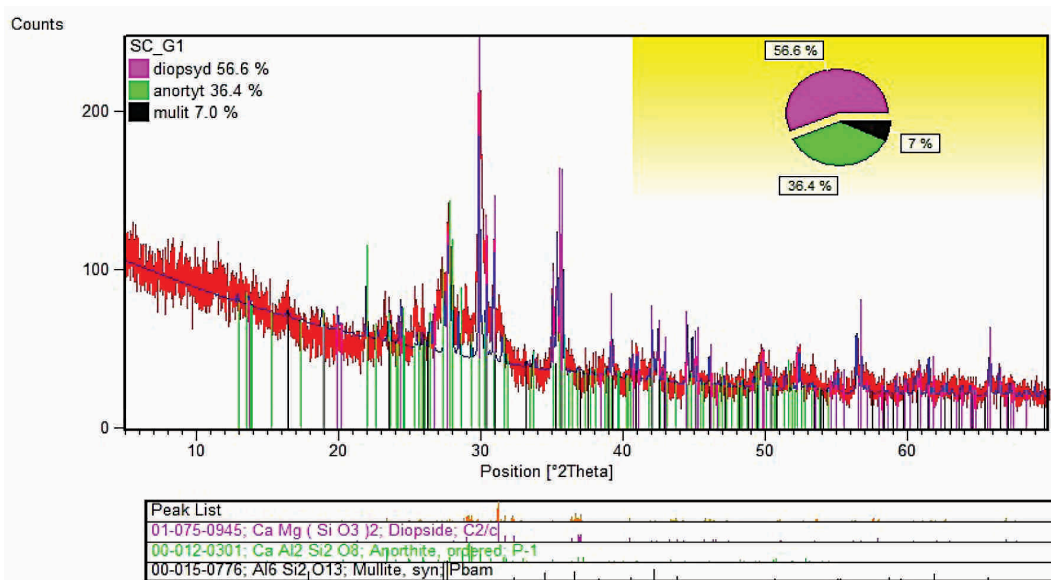
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 6. Krzywe DTA dla szkieł  $G1_{SC} - 0$  i  $G1_{SC} - 15$



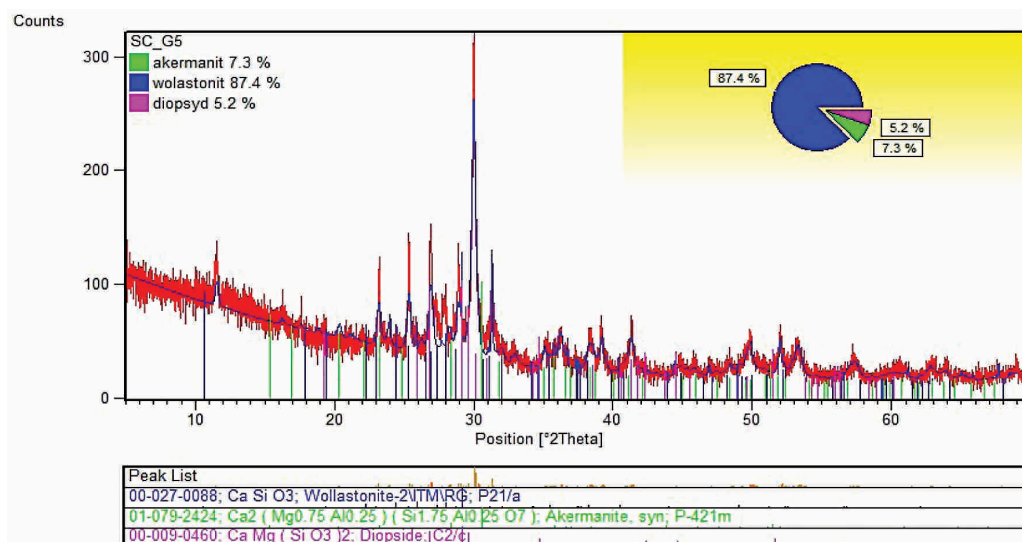
Należy również zauważyć, że w przypadku materiału  $G1_{SC}$  – 15 różnica pomiędzy temperaturą krystalizacji  $T_c$  a temperaturą transformacji  $T_g$  jest najmniejsza i wynosi ok.  $150^\circ\text{C}$ , podczas gdy np. dla materiału bazowego  $\Delta T_g \approx 233^\circ\text{C}$ .

Na rycinach 7–9 przedstawiono dyfraktogramy materiałów szklano-krystalicznych uzyskanych w warunkach laboratoryjnych. Dla większej przejrzystości zamieszczono jedynie wyniki ilościowej analizy fazowej.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 7. Dyfraktogram z rentgenograficznej ilościowej analizy fazowej materiału szklano-krystalicznego G – 1 ( $G1_{SC} - 0$ )

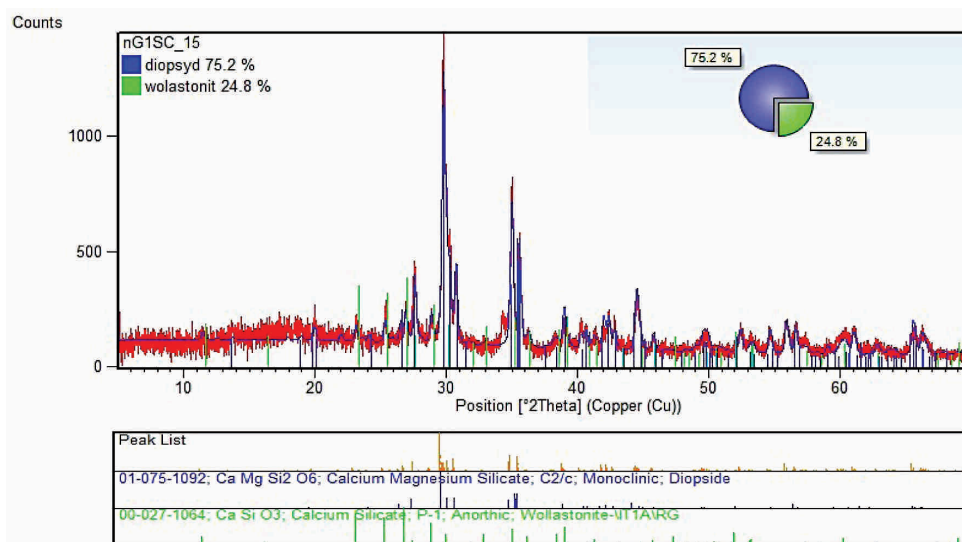


Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 8. Dyfraktogram z rentgenograficznej ilościowej analizy fazowej materiału szklano-krystalicznego G – 5

Wykonane badania pokazują, że głównymi fazami krystalicznymi analizowanych materiałów po ich obróbce termicznej w temperaturze  $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$  i w czasie 300 minut są: diopsyd, anortyt i wolastonit, a ich udział zależy od składu wyj-

ściowego. Ilość wolastonitu jako głównej fazy krystalicznej rośnie progresywnie wraz ze wzrostem zawartości pyłu cementowego w składzie wyjściowym. W materiale  $G_{SC} - 5$ , gdzie zawartość pyłu cementowego w składzie wyjściowym była największa, wolastonit stanowił ponad 80% wszystkich obecnych faz krystalicznych. Domieszkowanie szkła  $G1_{SC} - 0$  tlenkami  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  i  $TiO_2$  nie doprowadziło do utworzenia nowych faz krystalicznych z ich udziałem (np. typu spineli), ale spowodowało zmianę pierwotnego składu fazowego materiału bazowego.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 9. Dyfraktogram z rentgenograficznej ilościowej analizy fazowej materiału szklano-krystalicznego ( $G1_{SC} - 15$ )

Oprócz analiz DTA-TG i XRD, dla niektórych uzyskanych materiałów szklano-krystalicznych wykonano również badania mikrotwardości. Wyniki zamieszczono w tabeli 5.

T a b e l a 5

Wyniki badań mikrotwardości szkieł i uzyskanych na ich bazie materiałów szklano-krystalicznych

Próbka nr	Mikrotwardość [GPa] przy obciążeniu 100 g
$G_{SC} - 1/G - 1$	6,93/4,63
$G_{SC} - 2/G - 2$	6,63/4,31
$G_{SC} - 3/G - 3$	6,36/4,17
$G_{SC} - 4/G - 4$	6,09/4,65
$G1_{SC} - 6$	17,15
$G1_{SC} - 9$	15,63 – obciążenie 50 g
$G1_{SC} - 12$	28,26
$G1_{SC} - 15$	16,82

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Uzyskane w warunkach laboratoryjnych materiały szklano-krystaliczne na bazie pyłu cementowego i perlitu wykazują zdecydowanie większą twardość aniżeli



szkło, z którego powstały w wyniku obróbki termicznej. Szczególnie jest to widoczne w przypadku materiałów uzyskanych na bazie szkła G – 1 domieszkowanego tlenkami  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ .

### 3. Podsumowanie

Odpadowy pył cementowy oraz perlit jako surowce odpadowe mogą być z powodzeniem użyte do otrzymywania materiałów szklano-krystalicznych (szkło-ceramiki) o zadowalających właściwościach. Pył cementowy może być użyty do tego celu w ilości sięgającej nawet 70% mas. Uzupełnieniem surowców odpadowych dla materiałów z układu  $\text{SiO}_2$ -CaO-MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  może być piasek szklarski oraz magnezyt mielony.

Materiały szklano-krystaliczne otrzymywano prowadząc kontrolowaną krystalizację szkieł w zakresie temperatury 950–1050°C bez stosowania dodatkowych nukleatorów krystalizacji oraz z ich udziałem w postaci tlenków  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . Wykonane badania rentgenograficzne XRD w pełni potwierdziły szklano-krystaliczny charakter uzyskanych materiałów. Pokazały one, że głównymi fazami krystalicznymi analizowanych materiałów po ich obróbce w temperaturze 1000–1050°C i w czasie 180–300 minut są: diopsyd, anortyt i wolastonit, a ich udział zależy od składu wyjściowego. Ilość wolastonitu jako głównej fazy krystalicznej rośnie progresywnie wraz ze wzrostem zawartości pyłu cementowego w składzie wyjściowym. Wprowadzenie do zestawu nukleatorów w postaci tlenków  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  powoduje obniżenie temperatury krystalizacji w stosunku do materiału bazowego  $G_{1SC} - 0$  największe, bo wynoszące prawie 80°C w przypadku kombinacji tlenków  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  (materiał  $G_{1SC} - 15$ ). Nie stwierdzono obecności dodatkowych faz krystalicznych z udziałem domieszkowanych tlenków (np. typu spineli) jedynie zmiany w pierwotnym składzie fazowym materiału bazowego.

Opracowane w warunkach laboratoryjnych materiały szklano-krystaliczne na bazie pyłu cementowego i perlitu wykazują zdecydowanie większą twardość aniżeli szkło, z którego powstały w wyniku obróbki termicznej. Najwyższe wartości otrzymano w przypadku materiałów uzyskanych na bazie szkła G – 1 domieszkowanego tlenkami. Uzyskano materiały o równomiernej, krystalicznej strukturze w kolorach; szarobeżowym, zgniózielonym, beżowobrazowym i jasnopopielatym, które mogą znaleźć różnorakie zastosowanie, np. jako materiały okładzinowe – ścienne i podłogowe, do wyrobu różnego rodzaju blatów, płyt itp.

### Literatura

[1] Patent US nr 5813968, opublikowany 29.09.1988 r.

[2] Patent US nr 4064071, opublikowany 20.12.1977 r.

[3] Patent US nr 2006/0042514, opublikowany 02.03.2006 r.

- [4] Heikal M., Aiad I., Helmy I.M., *Portland cement clinker, granulated slag and by-pass cement dust composites*, „Cement and Concrete Research” 2002, Vol. 32, s. 1805.
- [5] Siddique R., *Waste materials and by-products in concrete*, Springer, Berlin–Heidelberg 2008.
- [6] Katz A., Kovler K., *Utilization of industrial by-products for the production of controlled low-strength materials*, „Journal of Waste Management” 2004, Vol. 24, No. 5, s. 501–512.
- [7] Khatir G.A., *Glass-ceramics in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system based on industrial waste materials*, „Journal of Non-Crystalline Solids” 2010, No. 5, s. 1–5.

JÓZEF ZAWIŁA

JOANNA RYBICKA-ŁADA

THE POSSIBILITIES OF USING WASTE MATERIALS OF CEMENT  
INDUSTRY AND MINERAL INDUSTRY FOR THE PRODUCTION  
OF GLASS AND GLASS-CERAMIC

PART 1 – GLASS-CERAMIC MATERIALS BASED ON CEMENT KILN DUST WASTE  
AND PERLITE

**Keywords:** waste materials, glass-ceramic materials, thermal treatment, crystallization, phase composition.

The paper discusses the possibility of obtaining a glass-crystalline materials based on cement kiln dust waste and perlite. Considering their chemical composition, SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based materials were designed, supplementing raw material composition by additional mineral component containing MgO. Their chemical compositions and thermal treatment conditions were presented.

Glass-ceramic materials were prepared by the controlled crystallization of glass in the temperature range of 950–1050°C without applying additional nucleating agent of crystallization and their involvement in the form of oxides Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>.

XRD analysis of the phase composition fully confirmed the glass-crystalline nature of the obtained materials. They showed that the major crystalline phases of the analysed material after heat treatment at a temperature of 1000–1050°C and at the time of 180–300 minutes are diopside, anorthite and wollastonite, and their contribution depends on the composition of the starting material.

Developed in the laboratory conditions glass-ceramic materials based on cement kiln dust and perlite have much greater hardness than the glass from which they originated as a result of thermal treatment. They are characterized by a uniform crystalline structure and diversified colour schemes. These materials may find various application, for example as wall and floor cladding materials, variety of countertops, slabs, etc.