



Ewa LEWICKA*

Odpady przemysłowe jako substytut surowca skaleniowego w produkcji płytek ceramicznych w świetle badań zagranicznych

Streszczenie: Przemysł ceramiczny jest jednym z największych konsumentów surowców mineralnych, dysponując równocześnie dużym potencjałem zagospodarowania znacznych ilości odpadów stałych, powstających w różnych gałęziach przemysłu. Artykuł przedstawia wyniki badań prowadzonych na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat w licznych ośrodkach naukowych i przemysłowych na świecie, które koncentrowały się na opracowaniu receptur mas ceramicznych z wykorzystaniem materiałów odpadowych. Materiały te z jednej strony stwarzają coraz większe problemy środowiskowe, z drugiej – stanowią często surowce alternatywne, mogące pełnić rolę substytutów surowców naturalnych, zwłaszcza skaleniowych, w trójskładnikowych zestawach „il ceramiczny – skałki – kwarc”. Autorka przedstawia przykłady wykorzystania różnego typu odpadów przemysłowych w przemyśle ceramicznym, koncentrując się na sektorze płytek ceramicznych. Szczególnie obiecujące rezultaty uzyskano w badaniach nad zastosowaniem m.in. stłuczki szklanej (szkła opakowaniowego, zużytych lamp fluorescencyjnych) oraz szkła kineskopowego CRT, a także żużla wielkopiecowego i popiołów lotnych ze spalania węgla lub innych paliw. Ich wykorzystanie stwarza realne perspektywy rozwoju produkcji wyrobów ceramicznych o wysokich parametrach wytrzymałościowych, takich jak płytki gresowe. Do korzyści płynących z zagospodarowania tych odpadów, w porównaniu z zastosowaniem surowców pierwotnych, należy zaliczyć oprócz ochrony zasobów złóż kopalin mineralnych, również ograniczenie zużycia energii w procesach przeróbki i przetwórstwa (niższe koszty produkcji) oraz obniżenie poziomu emisji szkodliwych substancji do atmosfery.

Słowa kluczowe: surowce odpadowe, recykling, surowce skaleniowe, płytki ceramiczne

Industrial waste as a substitute of feldspar raw materials in the production of ceramic tiles in light of foreign studies

Abstract: The ceramic industry is one of the largest consumers of natural raw materials, but also has a potential to absorb great amounts of solid rejects of various industries. The article presents the results of research conducted

* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: lewicka@min-pan.krakow.pl

over the last several years in numerous scientific and industrial centers in the world that focused on developing recipes of ceramic bodies with the incorporation of various industrial waste materials. These materials, on the one hand – pose growing environmental problems, but on the other hand – can be used as an alternative raw materials in the substitution of different components, especially feldspar, of the ternary “clay-feldspar-quartz” system. The author reports the state of the art and examples of industrial waste recycling in the ceramic sector, with the focus on review studies related to ceramic tiles. Particularly promising results were obtained in the research on the utilization of glass cullet (waste packaging glass, end of life fluorescent lamp glass) and cathode ray tube glass (CRT), as well as blast furnace slag and fly ash from the combustion of coal or other fuels. Their utilization offer real prospects for the development of the production of ceramic goods characterized by high mechanical strength, such as porcelain tiles. Among the advantages of these wastes management when compared to the use of primary raw materials, are – apart from resource preservation - lower energy consumption during subsequent processing (reduced costs of production), and lower pollutant emission levels.

Keywords: waste raw materials, recycling, feldspar raw materials, porcelain tiles

Wprowadzenie

Rozwojowi współczesnego przemysłu towarzyszy ogromna presja na ograniczanie jego oddziaływania na środowisko, zarówno z punktu widzenia ilości zużywanych surowców mineralnych i konsumpcji energii, jak i objętości generowanych odpadów. Jednym z największych konsumentów surowców mineralnych jest przemysł ceramiczny, który stwarza równocześnie duże możliwości zagospodarowania znacznych ilości materiałów odpadowych powstających w różnych działach przemysłu. Niniejszy artykuł ma charakter przeglądowy. Przedstawia przykłady praktycznego zastosowania niektórych typów odpadów przemysłowych w produkcji płytek ceramicznych, a także wyniki badań prowadzonych w zagranicznych ośrodkach, wskazujące na możliwości całkowitej lub częściowej substytucji surowców, głównie skaleniowych, w masach ceramicznych.

Najpopularniejszym obecnie typem wytwarzanych na świecie płytek ceramicznych są płytki gresowe (*gres porcellanato*) produkowane w technologii szybkiego wypalania, tj. w cyklach trwających niespełna 60 minut (Lewicka 2014, 2015). Płytki te charakteryzują się zwartą mikrostrukturą i znakomitymi parametrami technicznymi, które pozwalają na ich wszechstronne wykorzystanie zarówno w funkcji podłoża w miejscach natężonego ruchu, gdzie wymagana jest wysoka odporność mechaniczna i twardość, jak i w roli okładzin ściennych, ze względu m.in. na ich nieprzepuszczalność (niemal zerową nasiąkliwość typową dla wyrobów porcelanowych) i odporność na płamienie. Parametry te uzyskuje się dzięki podwyższonemu do około 50% udziałowi surowców topnikowych w zestawie surowcowym (Lewicka 2010). Surowce te, w tym zwłaszcza skalenie, odgrywają kluczową rolę w procesie wypalania mas ceramicznych, zapewniając odpowiednią ilość fazy ciekłej umożliwiającej szybkie zagęszczenie masy w krótkim czasie. Równocześnie, ze względu na ograniczoną i kurczącą się bazę zasobową kopalin odpowiedniej jakości, należą one do składników zestawu surowcowego o najwyższej cenie. W związku z tym podejmowane są próby modyfikacji receptury mas gresowych poprzez częściową lub całkowitą substytucję tradycyjnych topników surowcami tańszymi, względnie łatwiej dostępnymi, których użycie nie zakłóca przebiegu procesu technologicznego i nie pogarsza jakości produktów końcowych.

Jako składniki alternatywne dla skaleni w produkcji wyrobów ceramicznych, zwłaszcza płytek, testowane były zarówno surowce pierwotne, m. in. zeolity (de Gennaro i in. 2003, 2007), sjenit nefelinowy (Esposito i in. 2005), spodumen (Tucci i in. 2007), pył wulkanicz-

ny (Serra i in. 2015), jak i różnego typu surowce odpadowe, np. popioły lotne ze spalania węgla, pozostałości po spopieleniu odpadów komunalnych, żużel wielkopiecowy, stłuczka szklana (szkła float i opakowaniowego), złom wyeksploatowanych telewizorów katodowych i monitorów komputerowych, czy najdrobniejsze frakcje ziarnowe/szlamy powstające w procesie produkcji kruszyw granitowych i odpady po przetworzeniu rud boraksowych.

1. Przykłady wykorzystania szkła odpadowego jako substytutu surowców skaleniowych w produkcji płytek ceramicznych

Zadowalające rezultaty uzyskano m.in. dla mas gresowych, w których wprowadzono 5% odpadowego pyłu szklanego z cięcia tafli szkła float (sodowo-wapniowego) oraz 25% skalenia, 60% surowca ilastego i 10% kwarcu (Luz i Ribeiro 2007). Stwierdzono, że dodatek pyłu szklanego przyspiesza proces zagęszczania masy podczas wypalania, czemu towarzyszy obniżenie porowatości otwartej i nasiąkliwości, podczas gdy pogorszeniu ulegają takie parametry, jak porowatość zamknięta i skurczliwość. Możliwość wykorzystania stłuczki szkła sodowo-wapniowego jako komponentu mas gresowych potwierdziły również prace zespołu naukowców włoskich (Tucci i in. 2004). Do masy referencyjnej, składającej się w 45% z surowców ilastych (iłu kaolinitowego i illitowego), 18% surowca skaleniowego i 36% piasku skaleniowego, w miejsce surowców skaleniowych wprowadzono kolejno 5, 10, 15 i 20% surowca odpadowego w postaci mączki, a następnie wypalano w laboratoryjnym piecu elektrycznym w temperaturach maks. od 1180 do 1280°C przez około 2 godziny, monitorując zmiany skurczliwości liniowej i nasiąkliwości. Pozytywne rezultaty uzyskano dla próbek zawierających 10-procentowy dodatek stłuczki szklanej, dla których maksymalne zagęszczenie masy nastąpiło w 1220°C. Nasiąkliwość próbek po wypaleniu w tej temperaturze wynosiła 0,17% (mniej niż dla masy referencyjnej – 2,26%). Większy udział stłuczki w masie ceramicznej skutkował wzrostem lepkości stopu, spowolnieniem procesu jego zagęszczania, wyższą porowatością oraz wzrostem objętości porów. Stwierdzono ponadto pojawienie się w stopie nowej fazy wzbogaconej w wapń (anortytowej), utrudniającej krystalizację mullitu, którego tworzenie się uwarunkowane jest odpowiednią ilością Al_2O_3 (substytucja skalenia stłuczka szklaną powoduje zmniejszenie udziału tego tlenku). Dla mas o zawartości 10% odpadowej mączki szklanej przeprowadzono również testy w skali technicznej. Płytki o zmodyfikowanym składzie wypalano w przemysłowych piecach rolkowych w temperaturze maks. 1210°C w krótkich, 46-minutowych cyklach. Uzyskane po wypaleniu w niższej temperaturze tworzywo charakteryzowało się znacznie lepszym spieczeniem, zerową nasiąkliwością, niemal brakiem porowatości otwartej oraz o 33% wyższą wytrzymałością na zginanie, niż tworzywa z masy referencyjnej. Stanowiło to przyczynek do opracowania nowych receptur handlowych mieszanek surowców topnikowych (skaleniowych) z dodatkiem powszechnie dostępnej stłuczki szkła sodowo-wapniowego, które są obecnie stosowane w produkcji płytek ceramicznych typu *gres porcellanato* na skalę przemysłową we Włoszech.

Prowadzono również próby modyfikacji klasycznej masy gresowej poprzez częściową substytucję surowca skaleniowego 6-procentowym dodatkiem stłuczki opakowań szklanych (szkło sodowo-wapniowe) pochodzącej z miejskich składowisk odpadów. Istotnym novum eksperymentu był taki dobór komponentów, by skład fazy szklistej w zestawie zmodyfi-

kowanym był analogiczny, jak w stopie tworzącym się w wysokiej temperaturze z masy standardowej (Rambaldi i in. 2007). Zachowanie w zmodyfikowanej masie stałych udziałów molowych SiO_2 , Al_2O_3 i surowców topnikowych oraz ich proporcji wymagało zwiększenia ilości surowca ilastego, będącego nośnikiem Al_2O_3 , ze względu na niski udział tego tlenku w stłuczce szklanej. Dzięki temu przebieg procesu wypalania próbki referencyjnej oraz zawierającej dodatek stłuczki szklanej w temperaturach 1080, 1100 i 1120°C, a także parametry uzyskanych tworzyw (nasiąkliwość, gęstość pozorna, skurczliwość liniowa), zbytnio się nie różniły. Najbardziej optymalne właściwości tworzywa zmodyfikowanego (maksymalne zagęszczenie masy i nasiąkliwość <0,5%) uzyskano w temperaturze 1080°C, a więc niższej niż stosowana zazwyczaj w procesie szybkiego wypalania, tj. 1200°C.

Warto w tym miejscu wspomnieć o pozytywnych rezultatach badań nad zastosowaniem odpadowego szkła sodowo-wapniowo-krzemionkowego jako surowca alternatywnego dla skalenia potasowego oraz popiołu lotnego z elektrocieplowni zamiast kwarcu w masach porcelanowych (Yürüyen i Toplan 2009). Przeprowadzone testy wykazały, że częściowa substytucja skalenia potasowego dodatkiem odpadowego szkła przyspiesza proces zagęszczania mas w wysokiej temperaturze, powodując wzrost skurczliwości i zmniejszenie porowatości otwartej, czego konsekwencją jest obniżenie temperatury topienia. Pozwala to na uzyskanie tworzyw porcelanowych w temperaturze 1200°C (a nie 1300–1350°C).

Szczególny problem technologiczny, ze względu na wysoką zawartość ołowiu, wzbogacenie w bar i stront, a także obecność gumowej powłoki elektrostatycznej, stanowi recykling wyeksploatowanych telewizorów i monitorów komputerowych starszej generacji, których masę w 85% stanowią kineskopy i szklane ekrany (Menad 1999). Przydatność stłuczki szklanej z kineskopów (CRT) złomowanych telewizorów i komputerów w produkcji płytek gresowych badała m.in. Andreola i in. (2008). Przesłankę do wykorzystania tego surowca jako substytutu skaleni w masach płytek gresowych stanowi jego skład chemiczny, tj. wzbogacenie w tlenki metali i ziem alkalicznych (odpowiednio 14 i 20%) oraz zdolność do wytworzenia pożądanej ilości fazy szklistej w produktach końcowych (50–65%). Podstawowy skład masy ceramicznej, w którym 35% stanowił skałen sodowy, 40% ility kaolinowe, a 25% piaski kwarcowe z domieszką skaleni, modyfikowano dodatkiem odpadowego szkła CRT zmielnego do uziarnienia <63 μm . Było ono wprowadzane w ilości 2,5, 5, 10 i 35% w miejsce surowca skaleniowego. Otrzymane masy wypalano przez 40 minut w przemysłowym piecu rolkowym w maksymalnej temperaturze 1210°C (wyjątek stanowiła próbka z 35% odpadu CRT, którą wypalono w piecu laboratoryjnym). Dla uzyskanych tworzyw przeprowadzono pomiary skurczliwości liniowej, nasiąkliwości i gęstości pozornej, a także parametrów barwy $L^*a^*b^*$. Ich wyniki wykazały przydatność stłuczki monitorów kineskopowych jako składnika topnikowego mas gresowych, choć pełna substytucja surowca skaleniowego okazała się niemożliwa ze względu na zbyt wysoką porowatość (zwłaszcza zamkniętą) otrzymanego tworzywa. Było to związane z pojawieniem się w wysokiej temperaturze dużej ilości fazy szklistej (również w wyniku bardziej efektywnego rozpuszczenia kwarcu), w której zostały uwiecznione pęcherzyki powietrza atmosferycznego. Najkorzystniejsze rezultaty w postaci maksymalnego zagęszczenia masy w niższej temperaturze, mniejszej porowatości, większej gęstości i skurczliwości liniowej oraz poprawy parametrów fizyko-mechanicznych uzyskano dla tworzyw z 5-procentowym dodatkiem szkła odpadowego. Nie stwierdzono również obniżenia ilości mullitu, jak to się ewidentnie stało w przypadku mas z większym udziałem odpadu CRT. Skutkiem maksymalnego dodatku surowca odpadowego

(35%) w testowanych masach gresowych była reakcja wzbogaconej w bar fazy szklistej z ilastymi składnikami stopu, w wyniku czego pojawiła się nowa faza krystaliczna – skaień barowy.

Do podobnych wniosków doszedł zespół Raimondo i in. (2007), badający wpływ substytucji surowca skaleniowego z użyciem odpadowego szkła zużytych kineskopów oraz ekranów TV/PC (odrębnie i łącznie) na przebieg procesu spiekania ceramicznych mas gresowych. Podstawowy skład masy, w którym 40% stanowiły ility ceramiczne, 40% skaień sodowy, 10% skaień potasowy i 10% piasek kwarcowy, modyfikowano wprowadzając dodatek (5 i 10%) surowców odpadowych w miejsce surowca skaleniowego o charakterze sodowym, a następnie wypalono w warunkach laboratoryjnych w maksymalnej temperaturze 1180–1220°C przez 55 minut. Badaniom parametrów technologicznych poddano zarówno przygotowane masy, jak i półprodukty oraz płytki przed i po wypaleniu. Stwierdzono, że w ograniczonych ilościach surowce te mogą zastąpić stosowane w przemyśle typowe surowce topnikowe, generalnie nie zakłócając żadnego etapu procesu technologicznego. Ich wpływ na przebieg wypalania jest różny ze względu na odmienny mechanizm zagęszczania mas związany z różną zawartością faz mineralnych, ilością fazy ciekłej oraz lepkością tworzących się w wysokiej temperaturze stopów. Dodatek odpadowego szkła kineskopów TV/PC powoduje, że największe zagęszczenie i maksymalną wytrzymałość na zginanie tworzywa te uzyskują w 1180°C (początek spiekania w 950/980°C), przy zerowej porowatości otwartej (niemal wyłącznie obecne są pory zamknięte). W obecności słuczki z ekranów TV/PC maksymalne wartości zagęszczenia i wytrzymałości na zginanie odnotowano w 1200°C, w której nadal występowała porowatość otwarta (przy wyższej niż dla pierwszej z omawianych mas porowatości całkowitej), natomiast ilość powstałej fazy ciekłej była najmniejsza wśród testowanych próbek. Generalnie, porowatość całkowita wypalonych próbek ze zmodyfikowanym składem była wyższa, a wytrzymałość na zginanie niższa (choć mieściła się w normie), niż w przypadku próbki referencyjnej. Stwierdzono, że wraz ze zwiększaniem dodatku surowca odpadowego zmniejszała się lepkość powstającego stopu. Pogorszeniu uległy również parametry barwy zmodyfikowanych tworzyw, tj. obniżyła się ich jasność L^* , a zwiększyły wartości a^* (odcień czerwony) i b^* (odcień żółty). Niemniej jednak, przeprowadzone badania wykazały, że testowane surowce odpadowe mogą być z powodzeniem, choć w niewielkich ilościach (do 5%), wprowadzane do składu typowych mas gresowych. Całkowita substytucja skalenia odpadowym szkłem jest niewskazana ze względu na relatywnie niską lepkość stopu w temperaturze wypalania, która powoduje zbyt dużą porowatość zamkniętą, spowalniającą proces kurczenia się tworzywa. W rezultacie, zanim nastąpi maksymalne zagęszczenie masy, rozpoczyna się proces deformacji i uzyskany produkt nie jest dostatecznie spieczony. Sugerowanym rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie alternatywnych topników o wysokiej zdolności do krystalizacji, np. fryt szklano-ceramicznych, żużla wielkopieczowego, czy popiołów ze spalarni odpadów komunalnych (Hernandez-Crespo i Rincon 2001; Dana i in. 2005).

Zaskakująco dobre wyniki uzyskano dla mas ceramicznych z bardzo dużym udziałem odpadowego szkła opakowaniowego oraz zużytych lamp fluorescencyjnych, łączonych w ilościach powyżej 60% z komponentami plastycznymi i spoiwem organicznym (Andreola i in. 2016). Receptura tych mas została opatentowana. Przeciętny skład chemiczny obu typów odpadu jest zbliżony do składu typowego szkła sodowo-wapniowego, z tym że szkło lamp fluorescencyjnych zawiera więcej alkaliów (ok. 19%), a mniej tlenków metali ziem

alkalicznych (zwłaszcza wapnia – 5%), krzemionki i aluminy (co jest charakterystyczne dla szkła niskotopliwych) oraz jedynie śladową ilość tlenków barwiących w porównaniu ze szkłem opakowaniowym. W związku z tym charakteryzują się one odmiennym zachowaniem w procesie wypalania i różnymi temperaturami maksymalnego spieczenia. Stwierdzono, że największy wpływ na stopień spieczenia tworzyw uzyskanych z udziałem tych surowców odpadowych miało uziarnienie oraz ciśnienie prasowania mas. Dla mas zawierających słuczkę szkła lamp fluorescencyjnych o uziarnieniu $<400\ \mu\text{m}$ oraz szkła opakowaniowego o uziarnieniu $<100\ \mu\text{m}$ uzyskano tworzywa o parametrach mechanicznych spełniających wymagania stawiane płytkom klasy BIa, tj. płytkom podłogowym o wysokim stopniu spieczenia (gresowym). Tworzywa takie, po pokryciu warstwą specjalnie dobranego szkliva, wykazują doskonałą odporność na działanie kwasów i plamienie. Opatentowane masy mogą być dowolnie formowane (w zależności od rodzaju i ilości organicznego spoiwa), co umożliwia ich zastosowanie m.in. w produkcji materiałów budowlanych, wyrobów ceramiki artystycznej, czy płytek. Do najistotniejszych korzyści wynikających z wykorzystania nowej receptury jej twórcy zaliczyli:

- bardzo duży udział odpadowego szkła i mniejsza ilość wody niż w typowym składzie gęstwy ceramicznej powoduje, że jej wymieszanie nie wymaga użycia energochłonnych turbomieszalników, umożliwiając zastosowanie prostych mikserów mechanicznych;
- wysoka podatność na formowanie (plastyczność) takich mas pozwala na uzyskanie z nich zarówno płytek o grubości poniżej 5 mm, jak i wyrobów artystycznych;
- maksymalne zagęszczenie masy następuje w temperaturze dużo niższej ($\leq 1000^\circ\text{C}$) niż temperatura topienia szkła (1450°C), a także typowa temperatura wypalania płytek gresowych o wysokim stopniu spieczenia (do 1250°C); ponadto, czas wypalania opracowanych mas można skrócić do poniżej 60 minut, tj. czasu trwania cyklu szybkiego wypalania płytek ceramicznych;
- utylizacja dużych ilości odpadowego szkła przynosi znaczne korzyści środowiskowe zarówno ze względu na ochronę zasobów złóż kopaliny, jak i wykluczenie działalności, związanej z ich wydobyciem, przeróbką i transportem.

Warto w tym miejscu wspomnieć o międzynarodowym projekcie „Płytki CRT” zrealizowanym przez Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych z Warszawy we współpracy z Instytutem Badawczym Zachodniej Norwegii w Sogndal, którego celem było opracowanie założeń do technologii wytwarzania nowego typu płytek szklanych z odpadów szkła kineskopowego CRT, jako głównego składnika topionej masy (Projekt... 2016). Dostawcą oczyszczonej słuczki szkła kineskopowego (ekranów oraz stożków) było działające w województwie mazowieckim przedsiębiorstwo odzysku i recyklingu sprzętu elektrycznego i elektronicznego – O-PAL Sp. z o.o. ze Skierniewic. Odpadowe szkło CRT po rozdrobnieniu i zaprasowaniu na sucho zostało wypalone w piecu laboratoryjnym w temperaturze około 900°C (a zatem o min. 200°C niższej niż temperatura wypalania płytek ceramicznych). Zarówno testy przeprowadzone w skali laboratoryjnej, jak i półtechnicznej wykazały korzystne parametry fizykomechaniczne (za wyjątkiem ścieralności wgłębnej $\geq 175\ \text{V/mm}^3$ oraz niskiej twardości w skali Mohsa – 4) otrzymanych płytek (nasiąkliwość średnia 0,2%, wytrzymałość na zginanie $>50\ \text{MPa/mm}^2$, siła łamiąca $>1800\ \text{N}$, mrozoodporność – zerowa ilość spękanych płytek, wystarczająca odporność chemiczna). Również wskaźniki promieniotwórczości naturalnej i współczynniki rozszerzalności cieplnej, a także

odporność na szok termiczny, odpowiadały wymaganiom stawianym płytkom ceramicznym klasy B1 przeznaczonym do zastosowania jako materiał okładzinowy wewnątrz i elewacyjny na zewnątrz budynków. Opracowana technologia, umożliwiająca wykorzystanie odpadowego szkła CRT w celu uzyskania płytek małowymiarowych o powierzchni matowej i szklistej (w zależności od temperatury wypalania) jest przedmiotem zgłoszenia patentowego.

W ostatnich latach wyzwaniem dla technologii recyklingu stała się lawinowo rosnąca ilość odpadów ze zużytych telewizorów LCD oraz ciekłokrystalicznych monitorów i wyświetlaczy telefonów komórkowych. Szkło LCD pozbawione jest alkaliów, a w jego składzie chemicznym występują: SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 i tlenki ziem alkalicznych. Szkła te zasadniczo różnią się od tradycyjnego szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego (SLS) pod względem właściwości fizykochemicznych. Obecnie produkowane monitory i wyświetlacze LCD nie zawierają – w przeciwieństwie do tych pochodzących sprzed 2010 r. – toksycznych składników, takich jak tlenki arsenu czy antymonu (As_2O_5 i Sb_2O_5). Są one zatem bezpieczne dla środowiska, natomiast wyprodukowane do 2009 r. monitory LCD nie podlegają recyklingowi ze względu na zawartość wymienionych tlenków (Kim 2013). W przeciwieństwie do przemysłu szklarskiego stosującego z powodzeniem stłuczkę ekranów LCD m.in. w produkcji włókna szklanego, szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego do produkcji białego szkła butelkowego oraz pozbawionego alkaliów szkła borokrzemianowo-glinowego dla elektroniki, w przemyśle ceramicznym ograniczenie dla rozwoju recyklingu tego surowca stanowi stosunkowo duża zmienność składu chemicznego i parametrów fizykochemicznych w zależności od pochodzenia odpadów.

Prowadzone w ostatnich latach badania wykazały przydatność drobno uziarnionych odpadów szklanych, powstających w wyniku docinania/frezowania krawędzi ekranów LCD (5–50 μm), jako składnika mas na płytki ceramiczne (Kim i in. 2016). Polegały one na stopniowym zastępowaniu (aż do całkowitej substytucji) surowca skaleniowego tymi odpadami. W standardowym składzie tych mas 36% stanowią surowce ilaste, 18% – kwarc i 46% – surowiec skaleniowy o charakterze albitowym. Surowce pochodzenia naturalnego stosowane w produkcji płytek cechuje wyjątkowo wysoki udział Fe_2O_3 (4,4–5,4%), co powoduje ich głębokie czerwono-brunatne zabarwienie po wypaleniu. Ponieważ zawartość tego tlenku w surowcu odpadowym to około 0,025%, podczas wypalania mas z jego wzrastającym udziałem odcień czerwono-brunatny stawał się coraz słabszy. O wyborze do badań odpadu z LCD, reprezentującego pozbawione alkaliów szkło borokrzemianowo-glinowe, przemawiało jego zachowanie się w wysokiej temperaturze, a zwłaszcza wyższa lepkość powstającego z niego stopu w porównaniu z odpadami szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego (SLS) i CRT, które zawierają tlenki metali alkalicznych i ziem alkalicznych oraz krzemionkę. W przypadku odpadu z LCD, temperatura odpowiadająca lepkości stopu 10^6 dPas, w której w wyniku spiekania sproszkowanego szkła możliwe jest uzyskanie mikrostruktury o pożądanym zagęszczeniu, wynosi 1080–1120°C. Ponadto, zmiany lepkości w podanym zakresie temperatur są analogiczne do sugerowanych przez Andreolę i in. (2010) dla surowca skaleniowego o charakterze sodowym. Również zakres spiekania w temperaturze 1100–1150°C mas na płytki ceramiczne odpowiada lepkości 10^5 – $10^{5,6}$ dPas stopu otrzymanego z odpadów z LCD. Przydatność tego surowca jako substytutu skaleni w produkcji płytek ceramicznych potwierdziły również pomiary gęstości pozornej, nasiąkliwości oraz współczynnika rozszerzalności cieplnej tworzyw z rosnącym udziałem odpadów z LCD (0, 10, 20, 30 i 40%) po wypaleniu w temperaturze 1100 i 1150°C. Ponadto, obserwacje ewolucji

ich mikrostruktury (ilości i wielkości porów) potwierdziły korzystny wpływ tego surowca, co wiąże się z tworzeniem się dużej ilości fazy ciekłej. Okazało się, że nawet niemal pełna substytucja surowca skaleniowego przez odpad z LCD nie wpłynęła na ilość powstającego w stopie mullitu, który – jak się przyjmuje – gwarantuje wytrzymałość mechaniczną uzyskanego tworzywa ceramicznego. Miało to związek z porównywalną ze skaleniem zawartością Al_2O_3 oraz niższą lepkością stopu powstającego z surowca odpadowego w temperaturze spiekania. Przeprowadzone badania wykazały, że w zależności od ilości surowca odpadowego z LCD w masie możliwe jest uzyskanie płytek ceramicznych o pożądanych parametrach nawet w temperaturze $1100^\circ C$, co oznacza redukcję zużycia energii i surowców pierwotnych w porównaniu z technologiami dotychczas stosowanymi.

Warto przytoczyć w tym miejscu wyniki badań nad możliwością substytucji surowca skaleniowego drobnopłynnym odpadem z LCD ($5\text{--}50\ \mu m$) w składzie mas na wyroby sanitarne, w którym standardowo 75% stanowił surowiec ilasty i kwarc, a 25% – surowiec skaleniowy z 7,6% alkaliów i modulem alkaliczności $Na_2O/K_2O = 0,56$ (Kim i in. 2015). Do podstawowego zestawu surowcowego w miejsce skalenia wprowadzono kolejno 5, 10, 15, 20 i 25% surowca odpadowego. W trakcie eksperymentu masy z różnym udziałem tego ostatniego wypalono w temperaturach 1100 i $1200^\circ C$, a następnie mierzono parametry otrzymanego tworzywa ceramicznego, tj.: skurczliwość objętościową, gęstość, nasiąkliwość i współczynnik rozszerzalności cieplnej, a także obserwowano ewolucję jego mikrostruktury. Najkorzystniejsze wartości nasiąkliwości ($<0,5\%$), rozszerzalności cieplnej i skurczliwości objętościowej oraz pożądane zagęszczenie mikrostruktury, wymagane dla wyrobów sanitarnych, uzyskano dla mas zawierających od 10 do 20% odpadu LCD, wypalonych w obu temperaturach. Nawet w masach, w których skażeń został całkowicie zastąpiony surowcem odpadowym, po ich wypaleniu zmiana nie uległa ilość mullitu, podczas gdy ilość kwarcu zmniejszyła się o niemal połowę. Wynikało to z faktu utrzymania w stopie zawartości Al_2O_3 , bowiem udział tego tlenku w surowcu odpadowym jest zbliżony do jego ilości w surowcu skaleniowym. Ze względu na zdecydowanie niższą lepkość surowca odpadowego (10^5 dPas) w $1100^\circ C$ w porównaniu z surowcem skaleniowym (10^{11} dPas) standardowo stosowanym w masach wyrobów sanitarnych, lepkość pozorna stopów eksperymentalnych obniżała się wraz ze wzrostem udziału surowca odpadowego. Stwierdzono, że nawet przy pełnej substytucji skalenia odpadem LCD (25%) w masach, wypalanych w temperaturze $1100^\circ C$, możliwe jest uzyskanie tworzyw wyrobów sanitarnych spełniających wymagania jakościowe.

2. Przykłady wykorzystania odpadowych popiołów ze spalania węgla lub innych paliw jako substytutu surowców skaleniowych w produkcji płytek ceramicznych

Od wielu lat zainteresowanie budzą popioły lotne ze spalania węgla, które dotychczas na większą skalę były wykorzystywane jako surowce będące nośnikami SiO_2 i Al_2O_3 w produkcji cementu, wyrobów ceramiki budowlanej i mineralnych kompozytów polimerowych. Badania prowadzone przez zespół badaczy tureckich (Olgun i in. 2005) potwierdziły, że w połączeniu z odpadami rudy boraksowej (stanowiącej uciążliwy dla środowiska odpad w Turcji) mogą one znaleźć zastosowanie w produkcji okładzinowych płytek ceramicznych.

Przetestowano 20 zestawów surowcowych ze zmiennym udziałem wymienionych odpadów, które były wprowadzane w rosnących ilościach w miejsce skalenia potasowego w zestawie, składającym się standardowo z 47% ilitu kaolinitowego, 25% skalenia potasowego, 10% skalenia sodowego, 14% kwarcu i 4% innych surowców. Po trwającym 34 minuty wypalaniu w 1200°C w piecu rolkowym próbki poddano badaniom parametrów technologicznych, tj.: skurczliwości, nasiąkliwości i wytrzymałości. Wykazały one, że dodatek popiołu lotnego (2–10%) oraz odpadu rudy boraksowej (5%) powoduje wzrost wytrzymałości mechanicznej uzyskanego tworzywa. Zastosowanie tych surowców wpływa również na zwiększenie skurczliwości płytek po wypaleniu, podczas gdy użycie ich odpowiedniej kombinacji pozwala na kontrolowanie tego parametru. Możliwość wykorzystania tych surowców odpadowych ogranicza jednak duża zmienność ich składu mineralnego i chemicznego w zależności od pochodzenia (niekorzystny jest zwłaszcza wysoki udział B_2O_3 w odpadowej rudzie boraksowej, mogący powodować pojawienie się zbyt dużej ilości fazy szklistej w stopie).

Z kolei naukowcy hinduscy (Mukhopadhyey i in. 2010) zajmujący się efektem pełnej substytucji kwarcu popiołem lotnym ze spalania węgla w tradycyjnych trójskładnikowych masach ceramicznych stwierdzili, że zabieg ten pozwala na równoczesne obniżenie ilości użytego surowca skaleniowego (o połowę, tj. do 20%). Za wykorzystaniem popiołu lotnego przemawiają także jego cechy, jak bardzo niska skurczliwość (wymagana od surowców schudzących), a także zawartość składników topnikowych (alkaliów) w składzie chemicznym, co umożliwia redukcję udziału skalenia w masie. Najlepsze parametry tworzywa ceramicznego (podwyższenie o 20% wytrzymałości na zginanie do 72,3 MPa, przy niemal zerowej nasiąkliwości) uzyskano po wypaleniu w 1300°C zestawu surowcowego z 30-procentowym udziałem popiołu lotnego.

Również popioły stanowiące stałą pozostałość po termicznym przetworzeniu biopaliw (mieszanki odpadów organicznych z drewnem) były testowane jako surowiec alternatywny dla skaleni w składzie płytek kamionkowych (Pinatti i in. 2006). W porównaniu z popiołem lotnym ze spalania węgla popiół ten charakteryzuje się znacznie drobniejszym uziarnieniem (5–200 μm). Zredukowanie udziału surowca skaleniowego do 20% przy wprowadzeniu jako jego substytutu 20% popiołu w masie zawierającej ponadto 60% surowca ilastego spowodowało obniżenie zawartości Al_2O_3 i wzrost ilości CaO w jej składzie chemicznym. Po wypaleniu w temperaturze 1200°C uzyskano tworzywo o obniżonej nasiąkliwości i podwyższonej wytrzymałości na zginanie (w stosunku do masy referencyjnej z 40-procentowym udziałem surowca skaleniowego). Poprawę parametrów fizyko-mechanicznych autorzy wiążą ze zwiększeniem gęstości pozornej (*bulk density*) (bardzo drobne uziarnienie popiołu powoduje większą reaktywność składników względem siebie i poprawę efektywności procesu spiekania), a także podwyższonym udziałem CaO (powyżej 1100°C obecne w stopie fazy krystaliczne krzemianów wapnia topią się, tworząc stop o niskiej lepkości i tworzywo o niskiej porowatości).

3. Przykłady wykorzystania odpadowych żużli wielkopiecowych jako substytutu surowców skaleniowych w produkcji płytek ceramicznych

Innym materiałem odpadowym – stosowanym jako komponent mas ceramicznych, również w procesie produkcji płytek gresowych w technologii szybkiego wypalania (ale także mas wyrobów porcelanowych, Dana i Das 2004) – jest żużel wielkopiecowy. Może on pełnić rolę surowca alternatywnego dla kwarcu oraz częściowego substytutu surowca skaleniowego (Dana i Das 2003). Testowane masy, zawierające po 45% ilu ceramicznego, 20 i 35% skalenia, 20 i 30% żużla oraz 5% popiołu spalonych łusek ryżowych (>90% SiO₂), były jednokrotnie wypalane w temperaturach od 1060 do 1180°C. Próbki z różnym udziałem żużla, a także próbka referencyjna (bez dodatku surowców odpadowych), po wypaleniu były badane pod kątem takich parametrów, jak: skurczliwość liniowa, gęstość pozorną (*bulk density*), nasiąkliwość i wytrzymałość na zginanie. Okazało się, że zwiększanie dodatku żużla powodowało obniżenie skurczliwości liniowej w zakresie temperatur 1120–1180°C, natomiast nasiąkliwość – mimo wyższej wartości niż dla standardowej płytki do 1160°C – po wypaleniu w maksymalnej temperaturze dla wszystkich tworzyw była jednakowa i odpowiadała wymaganiom normy. Stwierdzono ponadto, że wprowadzenie do zestawu surowcowego odpadowego żużla metalurgicznego przyspieszało proces tworzenia się fazy szklistej i zagęszczania tworzywa w 1180°C, obniżając wartość skurczliwości liniowej, podczas gdy wytrzymałość na zginanie ulegała zmniejszeniu (utrzymując się jednak w granicach normy). Żużel metalurgiczny okazał się zatem niedrogim źródłem tlenków metali ziem alkalicznych (CaO, MgO), który z powodzeniem może zastępować kosztowny surowiec skaleniowy w produkcji płytek szklawionych o wysokich parametrach wytrzymałościowych.

Przedmiotem eksperymentu były również masy na płytki gresowe, w których oprócz żużla wielkopiecowego stanowiącego substytut skalenia wprowadzano popiół lotny ze spalania węgla, częściowo zastępujący surowiec kwarcowy (Dana i in. 2005). Przetestowano pięć mas z różnym udziałem jednego lub obu surowców odpadowych (3, 6, 7 i 15% każdego z nich), które po wypaleniu w 1150, 1175 i 1200°C zostały zbadane pod kątem parametrów fizykomechanicznych (skurczliwość liniowa, wytrzymałość na zginanie, nasiąkliwość i gęstość pozorną). Badaniom poddano również masę referencyjną (bez udziału surowców odpadowych), w której składzie 45% stanowił il kaolinitowy, 30% – surowiec skaleniowy i 25% – kwarc. Przeprowadzone testy wykazały znaczną poprawę wytrzymałości mechanicznej tworzyw uzyskanych ze zmodyfikowanych mas z równoczesnym dodatkiem obu surowców odpadowych. Miało to związek z obecnością mikrokrystalicznej krzemionki i mullitu w popiele lotnym oraz tlenków pierwiastków ziem rzadkich w żużlu wielkopiecowym, które są odpowiedzialne za pojawienie się w wysokiej temperaturze anortytu i rozwój mullitu igiełkowego, wybitnie poprawiających parametry fizykomechaniczne tworzyw. Najkorzystniejsze cechy (wytrzymałość na zginanie >70 MPa, nasiąkliwość <0,5%) uzyskano po wypaleniu w temperaturze 1175°C, stosując dodatek mieszaniny żużla i popiołu lotnego w proporcji odpowiednio 1:1 i 2:1 (tj. po 7% lub 6% i 3%). Przeprowadzone badania potwierdziły, że skojarzone zastosowanie obu surowców odpadowych nie tylko wpływa korzystnie na właściwości płytek ceramicznych, ale także przyczynia się do obniżenia kosztów produkcji i zużycia energii, co ma zasadnicze znaczenie dla ekonomiki procesu produkcyjnego.

Podsumowanie

Recykling surowców odpadowych poprzez ich wykorzystanie w produkcji wyrobów ceramicznych, zwłaszcza płytek czy cegieł, systematycznie zyskuje na znaczeniu, przede wszystkim ze względu na ogromną skalę produkcji tych wyrobów, a także szybkie szczypanie źródeł surowców naturalnych, wykorzystywanych w procesie ich wytwarzania. Warto podkreślić, że nawet przy niewielkim jednostkowym zużyciu surowców odpadowych, skala produkcji takich wyrobów jak płytki ceramiczne będzie skutkowała wykorzystaniem znacznych ilości odpadów. Do korzyści płynących z ich zagospodarowania należy zaliczyć oprócz ochrony zasobów złóż kopalin mineralnych, również ograniczenie zużycia energii w procesach przeróbki (niższe koszty produkcji) oraz obniżenie poziomu emisji szkodliwych substancji do atmosfery.

Artykuł przedstawia wyniki badań prowadzonych na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat w różnych zagranicznych ośrodkach naukowych i przemysłowych, które koncentrowały się na opracowaniu receptur mas ceramicznych z wykorzystaniem różnego typu materiałów odpadowych. Materiały te z jednej strony stwarzają coraz większe problemy środowiskowe, z drugiej – często stanowią alternatywę dla surowców naturalnych. Przytoczono przykłady wykorzystania odpadów przemysłowych w roli substytutów surowców skaleniowych w masach ceramicznych, głównie na wyroby z kamionki porcelanowej. Szczególnie obiecujące rezultaty uzyskano w badaniach nad zastosowaniem m.in. stłuczki szklanej (szkła float i opakowaniowego) oraz szkła kineskopowego CRT, a także żużla wielkopieczowego i popiołów lotnych ze spalania węgla lub innych paliw, których wykorzystanie stwarza realne perspektywy produkcji wyrobów ceramicznych o wysokich parametrach wytrzymałościowych, takich jak płytki gresowe. W artykule wspomniano również o surowcach odpadowych, których lawinowo rosnąca ilość staje się wyzwaniem dla technologii recyklingu, zaś możliwości ich wykorzystania w ceramice nie zostały jeszcze w pełni poznane. Dotyczy to np. zużytych telewizorów LCD, czy ciekłokrystalicznych monitorów i wyświetlaczy telefonów komórkowych. Wydaje się, że wskazane byłoby zwłaszcza wykonanie testów wymywalności pierwiastków szkodliwych ze szkielek odpadowych LCD pochodzących sprzed 2010 r., co pozwoliłoby na ocenę ich przydatności dla przemysłu ceramicznego.

Warto podkreślić, że w świetle Dyrektywy Parlamentu Europejskiego nr 2002/96/WE z dnia 27.01.2003 r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego takie działania jak selektywna zbiórka, przetwarzanie, odzysk i recykling tych odpadów, a także badania nad opracowaniem innowacyjnych rozwiązań ograniczających degradację środowiska, stały się koniecznością.

Artykuł zrealizowany w ramach działalności statutowej IGSMiE PAN.

Literatura

- Andreola i in. 2008. – Andreola, F., Barbieri, L., Karamanova, E., Lancellotti, I. i Pelino, M. 2008. Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production. *Ceram. Int.* 34, s. 1289–1295.
- Andreola i in. 2010. – Andreola, F., Barbieri, L., Bondioli, F., Lancellotti, I. Miselli, P. 2010. Recycling of screen glass into new traditional ceramic materials. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 (6), s. 909–917.
- Andreola i in. 2016 – Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., Leonelli, C. i Manfredini, T. 2016. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies. *Ceram. Int.* 42, s. 13333–13338.

- Dana, K. i Das, S.K. 2003. High strength ceramic tile compositions containing Indian metallurgical slags. *J. Mat. Sci. Lett.* 22, s. 387–389.
- Dana, K. i Das, S.K. 2004. Partial substitution of feldspar by B.F. slag in triaxial porcelain: Phase and microstructural evolution. *J. Europ. Ceram. Soc.* 24, s. 3833–3839.
- Dana i in. 2005 – Dana, K., Dey, J. i Das, S.K. 2005. Synergistic effect of fly ash and blast furnace slag on the mechanical strength of traditional porcelain tiles. *Ceram. Int.* 31, s. 147–152.
- de Gennaro i in. 2003 – de Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, G., de Gennaro, M., Dondi, M., Guarini, G., Langella, A. i Naimo, D. 2003. Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *J. Europ. Ceram. Soc.* 23, s. 2237–2245.
- de Gennaro i in. 2007 – de Gennaro, R., Dondi, M., Cappelletti, P., Cerri, G. i in. 2007 – Zeolite-feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing. *Mesoporous Microporous Mater.* 105, s. 273–278.
- Esposito i in. 2005 – Esposito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A. i Jazayeri, S.H. 2005. The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles. *Ceram. Int.* 31, s. 233–240.
- Hernandez-Crespo, M.S. i Rincon, J.M. 2001. New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceram. Int.* 27, s. 713–20.
- Kim, K. 2013. Firing behavior in alkaline earth aluminoborosilicate melts doped with As_2O_5 and SnO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* 96, s. 781–786.
- Kim i in. 2015 – Kim, K., Kim, K. i Hwang, J., 2015. LCD waste glass as a substitute for feldspar in the porcelain sanitary ware production. *Ceram. Int.* 41, s. 7097–7102.
- Kim i in. 2016 – Kim, K., Kim, K. i Hwang, J. 2016. Characterization o ceramic tiles containing LCD waste glass. *Ceram. Int.* 42, s. 7626–7631.
- Lewicka, E. 2010. Ocena kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic (Sudety Wschodnie) jako potencjalnego surowca ceramicznego. *Studia, Rozprawy, Monografie* 163, s. 76–82. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN.
- Lewicka, E. 2014. Feldspar and feldspar-quartz raw materials [W]: Market analysis of selected raw materials for the ceramic and glass industries in Poland over the years 1990–2012 (red. E. Lewicka). *Studia, Rozprawy, Monografie* 186, s. 33–43. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN.
- Lewicka, E. 2015. *Skalenie i surowce skaleniowe* [W]: *Bilans gospodarki surowcami mienralnymi Polski i świata 2013* (red. T. Smakowski, K. Galos, E. Lewicka), s. 861–876. Warszawa: Wyd. PIG-PIB.
- Luz, A.P. i Ribeiro, S. 2007. Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures. *Ceram. Int.* 33, s. 761–765.
- Menad, N. 1999. Cathode ray tube recycling. *Res. Conserv. Rec.* 26, s. 143–154.
- Mukhopadhyey i in. 2010 – Mukhopadhyey, T.K., Ghosh, S., Ghosh, J., Ghatak, S. i Maiti, H.S. 2010. Effect of fly ash on the physio-chemical and mechanical properties of a porcelain composition. *Ceram. Int.* 36, s. 1055–1062.
- Olgun i in. 2005 – Olgun, A., Erdogan, Y., Ayhan, Y. i Zeybek, B. 2005. Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste. *Ceram. Int.* 31, s. 153–158.
- Pinatti i in. 2006 – Pinatti, D.G., Conte, R.A., Borlini, M.C., Santos, B.C., Oliveira, I., Vieira, C.M.F. i Monteiro, S.N. 2006. Incorporation of the ash from cellulign into vitrified ceramic tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, s. 305–310.
- Projekt „Plytka CRT” realizowany w ramach programu Polsko-Norweska Współpraca Badawcza, 2016. [Online] Dostępne w: www.crt-tile.eu [Dostęp: 10.07.2016].
- Raimondo i in. 2007 – Raimondo, M., Zanelli, C., Matteucci, F., Guarini, G., Dondi, M. i Labricha, J.A. 2007. Effect of waste glass (TV/PC cathodic tube and screen) on technological properties and sintering behaviour of porcelain stoneware tiles. *Ceram. Int.* 33, s. 615–623.
- Rambaldi i in. 2007 – Rambaldi, E., Carty, W.M., Tucci, A. i Esposito, L. 2007. Using waste glass as a partial substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. *Ceram. Int.* 33, s. 727–733.
- Serra i in. 2015 – Serra, M.F., Conconi, M.S., Suarez, G., Aglietti, E.F. i Rendtorff, N.M. 2015. Volcanic ash as flux in clay based triaxial ceramic materials, effect of the firing temperature in phases and mechanical properties. *Ceram. Int.* 41, s. 6169–6177.
- Tucci i in. 2004 – Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C. i Rambaldi, E. 2004. Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, s. 83–92.
- Tucci i in. 2007 – Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L. i Rambaldi, E. 2007. New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, s. 1875–1881.
- Yürüyen, S. i Toplan, H.Ö. 2009. The sintering kinetics of porcelain bodies made from waste glass and fly ash. *Ceram. Int.* 35, s. 2427–2433.