www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 63, 2, (2011), 294-300

Możliwości wykorzystania eternitu w przemyśle ceramicznym

Teresa Zaremba, Robert Kusiorowski

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii, Technologii Nieorganicznej i Paliw, ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice
e-mail: Robert.Kusiorowski@polsl.pl

Streszczenie

Praca opisuje wyniki badań nad użyciem surowego azbestocementu pochodzącego z pokryć dachowych jako dodatku do mas ceramicznych. Masy te zawierały ił kamionkowy, skaleń i piasek kwarcowy zastępowany później surową, mieloną płytą azbestowo-cementową. Dla kształtek wypalanych w zakresie temperatury 1150-1250°C oznaczono skurczliwość liniową, nasiąkliwość wodną, porowatość otwartą, gęstość pozorną oraz wytrzymałość na ściskanie. Mikrostrukturę badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, natomiast skład fazowy wyznaczono metodą dyfrakcji promieniowania X (XRD). Wstępne wyniki tych badań wskazują, że materiały zawierające azbest mogą być użyte jako jeden z surowców dla przemysłu tradycyjnej ceramiki.
Słowa kluczowe: azbestocement, utylizacja, dodatek schudzający, ceramika

POSSIBILITIES OF USING ASBESTOS-CEMENT IN THE CERAMIC INDUSTRY

The work reports the results of study on using the raw cement-asbestos slates as an additive to ceramic masses. The masses containing stoneware clay, feldspar and quartz sand were used in which the latter was later replaced by the raw ground cement-asbestos slates. The green compacts were sintered at temperatures of 1150-1250°C. The ceramic product properties such as linear shrinkage, water absorbability, open porosity, apparent density and compressive strength were determined. The microstructure was examined by scanning electron microscopy and the mineral composition by X-ray diffraction. The preliminary results of this investigations show that the asbestos-containing materials can be used as one of the raw materials for the traditional ceramic industry.
Keywords: Cement-asbestos, Utilization, Leaning agent, Ceramics

1. Wstęp

Azbest to handlowa nazwa krzemianowych minerałów włóknistych, charakteryzujących się unikalnymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi. Do ważnych zalet włókien azbestowych można zaliczyć m.in. dużą wytrzymałość na rozciąganie, odporność na ścieranie, odporność na działanie kwasów i zasad, a także izolacyjność cieplną, niepalność, dźwiękochłonność oraz odporność mikrobiologiczną. Ważną cechą minerałów azbestowych jest również ich dość powszechne występowanie w przyrodzie co, w połączeniu z ich wieloma cechami użytkowymi oraz niskimi kosztami wydobycia, spowodowało szerokie eksploatowanie i zastosowanie azbestów na skalę przemysłową [1-4].

W latach 60-tych XX wieku azbest był jednym z najpopularniejszych i najtańszych surowców wykorzystywanych do produkcji materiałów budowlanych. Największe jego ilości (około 85 %) wykorzystano do produkcji płyt azbestowo-cementowych zwanych eternitem, a także do wytworzenia rur wodociągowych i kanalizacyjnych. Stosowano go również do produkcji sznurów, okładzin hamulcowych czy filtrów. W mniejszych ilościach azbesty wykorzystano ponadto do takich produktów jak płytki podłogowe, kleje i lepiki, papy, kity, izolacje [2, 4, 5].

Pod względem mineralogicznym azbesty dzieli się na dwie grupy: serpentyny i amfibole. Do pierwszej z nich należy jedna odmiana azbestu – chryzotyl. Do grupy amfiboli z kolei należą aktynolit, tremolit, antofyllit, krokidolit oraz amozyt [1-3, 6]. Poszczególne odmiany azbestów różnią się składem chemicznym, budową fizyczną i właściwościami, co decydowało o ich zastosowaniu przemysłowym. Jednakże tylko trzy minerały z wyżej wymienionych znalazły szerokie zastosowanie w gospodarce, szczególnie w budownictwie, a mianowicie: chryzotyl (azbest biały), w mniejszym stopniu krokidolit (azbest niebieski) oraz amozyt (azbest brązowy).

W krajach zachodnich od lat 60-tych ubiegłego wieku, a w Polsce od lat 80-tych produkcja wyrobów zawierających azbest znacznie zmalała. Spowodowane to było wykryciem jego szkodliwego wpływu na zdrowie człowieka. Udowodniono, że azbesty mają właściwości kancerogenne [1-3, 6-8]. Rakotwórcze działanie azbestu związane jest z przedostawaniem się jego włókien do układu oddechowego, szczególnie włókien respirabilnych, które z racji swoich wymiarów mogą wnikać głęboko do układu oddechowego. Za takie włókna uznaje się te o długości powyżej 5 mm, średnicy poniżej 3 mm i stosunku długości do średnicy powyżej 3:1. Włókna te mogą oddziaływać na komórki płuc i podrażniać

je, co w konsekwencji prowadzi do rozwoju chorób, w tym nowotworowych [7].

W Polsce regulacje prawne dotyczące ograniczania użytkowania wyrobów azbestowych pojawiły się w latach 90-tych XX wieku. Podstawowe akty prawne o kluczowym znaczeniu to rozporządzenie uznające azbest za czynnik rakotwórczy oraz wprowadzające całkowity zakaz stosowania azbestu [9]. W maju 2002 roku Rada Ministrów przyjęła „Program usuwania azbestu i wyrobów zawierających azbest", którego celem jest oczyszczenie terytorium Polski do 2032 roku z odpadów azbestowych [10]. Zgodnie z nim każdy wycofywany z użycia wyrób azbestowy staje się odpadem niebezpiecznym i należy go w odpowiedni sposób zabezpieczyć oraz składować na specjalnych składowiskach. Rozwiązanie to jednak jest tylko częściowe, gdyż nie utylizuje całkowicie azbestu. Stanowi to wtórne zagrożenie dla otaczającego go środowiska. Należy więc szukać metod opartych na recyklingu.

W przypadku odpadów zawierających azbest należy rozpatrywać metody, które są w stanie zmienić szkodliwe właściwości azbestu poprzez zniszczenie jego włóknistej struktury i przekształcenie w materiał nie wykazujący jego cech [11]. Obecnie w wielu ośrodkach badawczych prowadzi się badania nad możliwymi sposobami utylizacji materiałów zawierających włókna azbestowe. Do takich sposobów należą:

- rozpuszczanie włókien w środowisku kwaśnym np. w kwasie siarkowym(VI) [12], fluorosiarkowym(VI) [13], fosforowym(V) [14] oraz w słabych kwasach organicznych [15],
- działanie freonów w atmosferze przegrzanej pary wodnej [16],
- obróbka mechanochemiczna przy zastosowaniu młynów wysokoenergetycznych [17],
- stapianie i witryfikacja (zestalanie) przy wykorzystaniu topników bądź też technologii plazmowych [18-23],
- obróbka termiczna realizowana konwencjonalnie w piecach [24-31], bądź z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego [32, 33], czy też z wykorzystaniem termitu [34].

W prezentowanej pracy zaproponowano metodę utylizacji zużytej płyty azbestowo-cementowej, poprzez zastosowanie jej – po zmieleniu – jako dodatku schudzającego do mas ceramicznych. Wykorzystano metodę termicznej utylizacji azbestu, tj. jego rozkładu podczas wypalania kształtek formowanych z mas ceramicznych. Badania nad rozkładem termicznym czystych azbestów najczęściej wykorzystywanych w przemyśle (chryzotyl, krokidolit, amozyt) są dość dobrze poznane i opisane w literaturze [6, 35-37]. Głównymi produktami rozkładu najpopularniejszego z nich – chryzotylu – są forsteryt, krzemionka i enstatyt, minerały nie posiadające właściwości rakotwórczych. Przemiany zachodzące podczas ogrzewania chryzotylu można przedstawić schematycznie [24]:

$$\underset{\text{chryzotyl}}{Mg_3(OH)_4Si_2O_5} \rightarrow \underset{\text{metachryzotyl}}{Mg_3Si_2O_7} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{forsteryt}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{enstatyt}}{MgSiO_3} \quad (1)$$

Według Dellisanti i wsp. [31] reakcje zachodzące podczas rozkładu chryzotylu są następujące:

$$2Mg_3(OH)_4Si_2O_5 \rightarrow 3Mg_2SiO_4 + SiO_2 + 4H_2O \quad (2)$$

$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2MgSiO_3 \quad (3)$$

Temperatura przemiany chryzotylu uzależniona jest od warunków prowadzenia badania i waha się w zakresie od 600°C [30] do nawet 1100°C [24]. Uzyskane materiały wykazują cechy materiałów schudzających pozwalających zastępować piasek kwarcowy w masach ceramicznych przy jednoczesnym obniżeniu temperatury spiekania lub też mogą być zastosowane jako surowiec do produkcji materiałów ogniotrwałych [24, 29, 32, 33, 38, 39].

Według Jeyaratnam i wsp. [37] rozkład krokidolitu i amozytu przebiega podobnie jak w przypadku chryzotylu. Następują 3 etapy: utrata wody fizycznie związanej, utrata wody chemicznie związanej (z grup hydroksylowych) z równoczesnym powstaniem fazy przejściowej oraz jej rozpad do prostszych faz. Z krokidolitu w temperaturach powyżej 850°C powstaje ostatecznie akmit ($NaFeSi_2O_6$), hematyt oraz krystobalit. Amozyt rozkłada się w nieco wyższej temperaturze (900°C) z utworzeniem spineli, hematytu oraz krystobalitu.

Sprawa komplikuje się w przypadku płyt azbestowo-cementowych (eternitowych), gdzie samego azbestu jest 10-15 % mas.; pozostałą część stanowi matryca cementowa. Tak więc poza samym azbestem występują również fazy pochodzące od związanego zaczynu cementowego. I tak Dias i wsp. [40] identyfikują w takiej płycie poza chryzotylem również kalcyt, fazę CSH, ettringit i portlandyt. Z kolei Gualtieri i wsp. [26, 41] identyfikują dodatkowo w płycie azbestowo-cementowej także kwarc, gips, β-larnit, dolomit oraz niewielkie ilości illitu i kaolinitu. W wyniku obróbki termicznej azbestocementu może tworzyć się szereg nowych związków. Próbę ich zidentyfikowania podjął Gualtieri i wsp. [26] badając zmiany zachodzące w składzie fazowym płyty eternitowej w trakcie ogrzewania od 25 do 1200°C, stosując metodę wysokotemperaturowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Uzyskany po wypaleniu w 1200°C materiał proszkowy został wykorzystany do produkcji płytek kamionkowych, w których dodatek rzędu 3-5 % mas. tego proszku do mas ceramicznych tylko nieznacznie negatywnie wpływał na podstawowe parametry użytkowe produktu finalnego [26].

Z kolei Dellisanti i wsp. [31] badali termiczne zachowanie się płyty azbestowo-cementowej bogatej w amozyt, ogrzewając próbki w zakresie temperatury 400–1100°C, z przetrzymaniem ich przez 2 godz. w piecu co kolejne 100°C. Całkowity zanik amozytu – podobnie jak kalcytu – nastąpił w wyniku przemian fazowych w 900°C. Zdaniem autorów uzyskany materiał może być wykorzystany jako surowiec w przemyśle ceramicznym i metalurgicznym.

Celem zaprezentowanej pracy było zbadanie możliwości wykorzystania odpadowego azbestocementu (eternitu) jako surowca schudzającego do otrzymywania ceramiki o czerepie spieczonym, formowanej z mas sypkich nawilżanych wodą.

2. Opis eksperymentu

2.1. Surowce

Jako surowiec plastyczny zastosowano ił kamionkowy pochodzący ze złoża Kryzmanówka-Zapniów. W roli topnika użyto grys skaleniowo-kwarcowy, pochodzący ze Strzeblowskich Kopalń Surowców Mineralnych. Surowcem schudzającym w masach ceramicznych był natomiast piasek kwar-

cowy bądź zmielony eternit lub oba składniki łącznie. Stosowano zmieloną, surową płytę azbestowo-cementową tzn. bez wcześniejszej obróbki termicznej. Płyta pochodziła z demontażu dachu, miała przynajmniej 15 lat. Aby zminimalizować ryzyko związane z emisją niebezpiecznego pyłu azbestowego została ona wstępnie nawilżona i rozkruszona, a następnie zmielona na mokro w laboratoryjnym młynie kulowym. Zachowano przy tym podstawowe środki ochrony osobistej (maseczki, odzież ochronna, działający wyciąg, komora z pleksi). Skład fazowy tej płyty określono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), a morfologię zbadano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

2.2. Otrzymywanie próbek ceramicznych

Masy ceramiczne zawierały 60 % mas. surowca ilastego, 10 % mas. topnika oraz 30 % mas. dodatku schudzającego (piasek kwarcowy i eternit w różnych proporcjach). Uziarnienie surowców wynosiło poniżej 0,2 mm. Po dokładnej homogenizacji zestawu surowcowego dodawano 8–10 % mas. wody, przecierano dwukrotnie przez sito o boku oczka 1 mm i przechowywano w szczelnie zamkniętych woreczkach foliowych przez 24 h.

Formowanie kształtek w postaci walców o średnicy 30 mm i wysokości ok. 25 mm przeprowadzono metodą prasowania jednoosiowego przy ciśnieniu 40 MPa. Uformowane kształtki poddano suszeniu a następnie wypalaniu w laboratoryjnym piecu sylitowym w zakresie temperatury 1150–1250°C, w czasie 10–60 min.

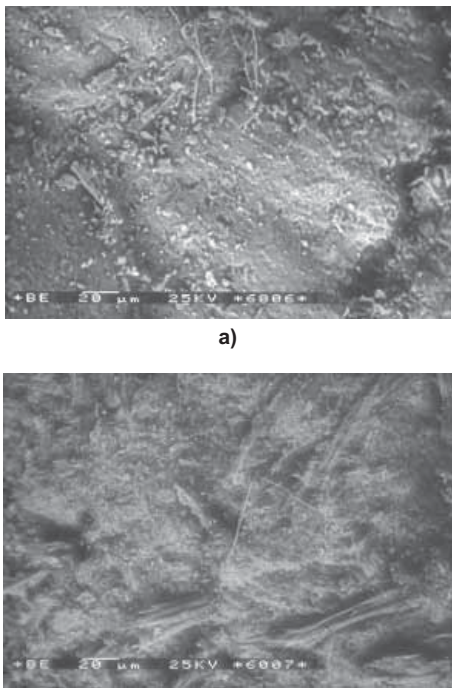
Po wypaleniu zbadano podstawowe właściwości ceramiczne próbek tworzywa takie jak skurczliwość liniowa S_L, nasiąkliwość wodna N (metodą gotowania) oraz wytrzymałość na ściskanie R_c, zgodnie z przyjętymi metodami [42]. Dodatkowo określono porowatość otwartą P_o i gęstość pozorną D_p metodą ważenia hydrostatycznego. Wybrane próbki poddano badaniom kwasoodporności Kw, stosując metodę dla badania rur i kształtek kamionkowych [43].

Skład fazowy uzyskanych próbek tworzywa zbadano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego XRD 3003 TT firmy Seifert z lampą Cu. Mikrostrukturę otrzymanych spieków badano przy użyciu mikroskopu skaningowego BS 340 firmy Tesla.

3. Wyniki i dyskusja

Badania morfologiczne powierzchni surowej płyty wykazały, że jest ona różnorodna. Miejscami uwidaczniają się nieszczelności i pustki spowodowane wymyciem, przez co wyraźnie widać siatkę włókien azbestowych. Z kolei w innych powierzchnia jest gładka, zwarta, a skupiska włókien są dobrze wtopione w masę cementową (Rys. 1). Na dyfraktogramie rentgenowskim płyty azbestowo-cementowej dominują pasma dyfrakcyjne $CaCO_3$ (Rys. 2). Zidentyfikowano ponadto portlandyt. Obecność w płycie azbestu (chryzotylu i krokidolitu) potwierdziły odrębne dyfraktogramy włókienek wyodrębnionych z płyty.

Wyniki badań przedstawia Tabela 1. Z analizy cech fizycznych uzyskanych tworzyw ceramicznych z udziałem eternitu wynika, że nasiąkliwość próbek uformowanych z mas zawierających 0-15 % eternitu, po wypaleniu w zakresie temperatury 1200-1250°C jest zasadniczo niższa od 8 % (Tabela 1).

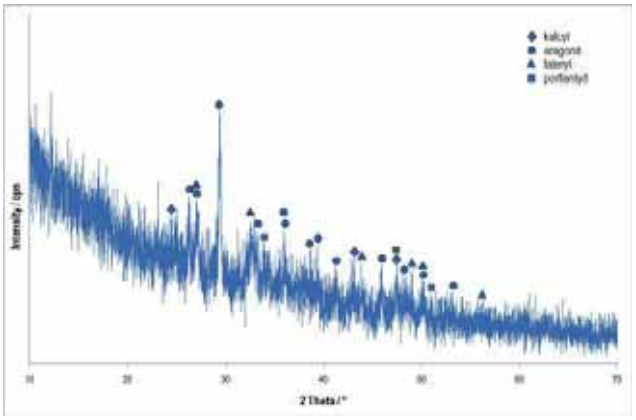


a)

b)

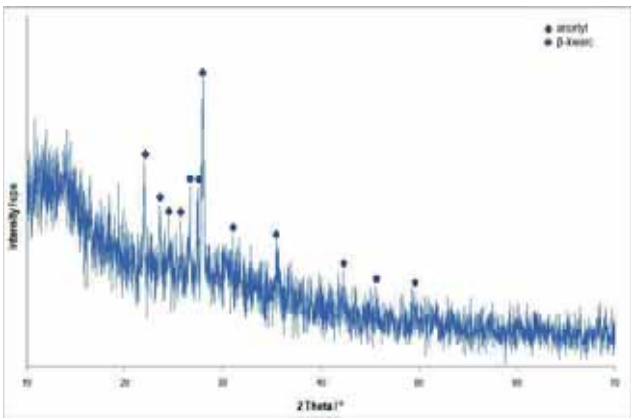
Rys. 1. Obrazy SEM płyty azbestowo-cementowej: a) powierzchnia, b) przełam.
Fig. 1. SEM images of raw cement-asbestos slate: a) surface, b) fracture.

Najniższą nasiąkliwość (5,5-3,4 %) wykazywały kształtki z 5 i 10 % zawartością eternitu, wypalone w 1250°C, odpowiednio przez 10 i 30 minut. Zwraca uwagę wysoka wytrzymałość na ściskanie próbek ceramicznych z 5 % eternitu, która jest wyższa od wytrzymałości próbek zawierających wyłącznie piasek kwarcowy jako dodatek schudzający i wypalanych w porównywalnych warunkach.



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski surowej płyty azbestowo-cementowej.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of raw cement-asbestos slate.

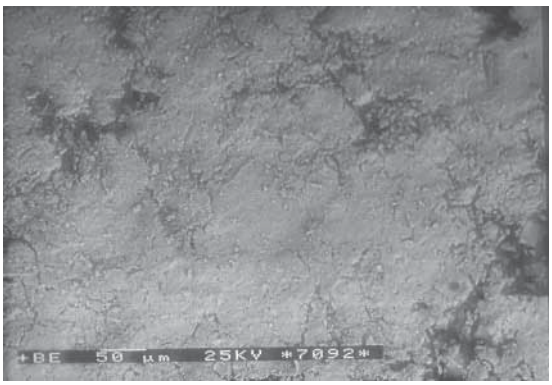
Wzrost udziału eternitu w masie ceramicznej do 20 % spowodował pogorszenie wskaźników spiekalności kształtek, tj. ich nasiąkliwość mieściła się w zakresie 8,8-12,9 %. Kształtki z udziałem 30 % eternitu, bez dodatku piasku jako składnika schudzającego (β-kwarc był wprowadzany do masy tylko z surowcem ilastym i grysem skaleniowym), po wypaleniu w 1200°C przez 10 minut cechowały się wysoką porowa-



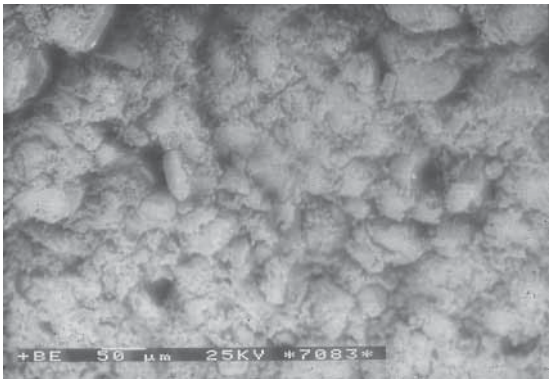
Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski tworzywa ceramicznego z 30 % eternitu, wypalanego w 1200°C przez 1 h.
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of ceramic material containing 30 % cement-asbestos after firing at 1200°C for 1 h.

tością otwartą (34 %) i wysoką nasiąkliwością (19,5 %) oraz niską wytrzymałością na ściskanie (29 MPa). Wydłużenie czasu przetrzymywania kształtek w temperaturze 1200°C do 60 min spowodowało bardzo dużą ich skurczliwość (7,4 %) oraz obniżenie nasiąkliwości poniżej 0,5 % przy wysokiej wytrzymałości na ściskanie rzędu 100 MPa. Wzrost temperatury z 1200 do 1250°C spowodował już bardzo wyraźne spęcznienie i deformację próbek, połączone wręcz z rozlaniem się ich na podstawce w piecu. Wskazuje to na wąski interwał spiekania omawianego tworzywa.

Ubytki masy tworzywa w roztworze H_2SO_4, będące miarą kwasoodporności, dla próbek formowanych z mas o różnej zawartości eternitu mieszczą się w zakresie typowym dla kamionki, tj. 0,1-0,25 % [43].



a)



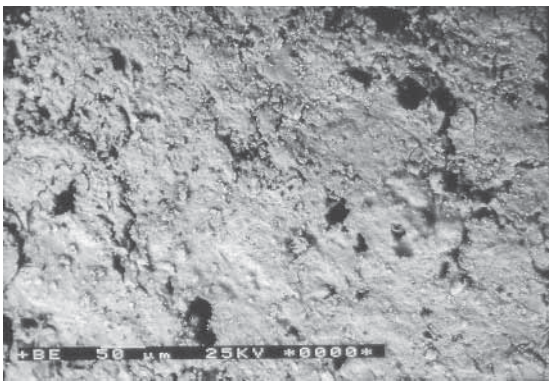
b)

Rys. 4. Obrazy SEM tworzywa ceramicznego z 0 % eternitu, wypalonego w 1200°C przez 60 min.: a) powierzchnia, b) przełam.
Fig. 4. SEM images of ceramic material with 0 % asbestos-cement fired for 60 min. at 1200°C: a) surface, b) fracture.

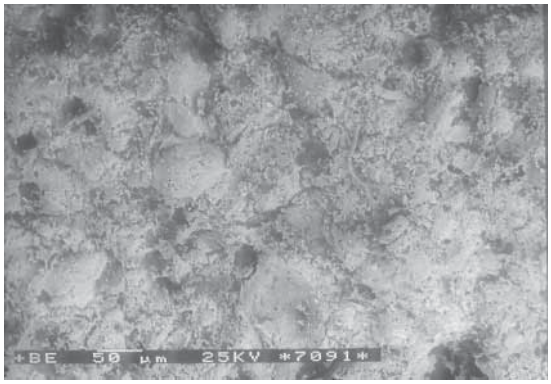
Tabela 1. Właściwości uzyskanych tworzyw ceramicznych.
Table 1. Properties of fired ceramic bodies.

Udział eternitu [% mas.]	Temperatura wypalania[°C]	Czas wypalania w zadanej temp. [min]	S_L [%]	N [%]	P_o [%]	D_p [g/cm^3]	R_c [MPa]	Kw [%]
0	1200	60	2,38	7,87	17,03	2,17	78	n.o.
	1250	60	3,50	5,78	12,91	2,23	76	n.o.
5	1200	60	3,47	6,95	14,99	2,16	108	0,01
	1250	10	4,14	5,50	12,10	2,20	103	n.o.
	1250	30	3,96	4,50	9,87	2,19	121	0,01
10	1200	60	2,42	7,71	16,07	2,09	78	n.o.
	1250	10	3,56	5,31	11,32	2,13	66	n.o.
	1250	30	2,31	3,43	7,21	2,10	88	0,10
15	1200	60	3,04	11,13	22,09	1,98	60	n.o.
	1250	10	3,23	6,15	12,58	2,05	66	n.o.
	1250	30	2,51	5,17	10,55	2,04	73	0,17
20	1200	60	2,07	12,85	25,00	1,95	63	n.o.
	1250	10	3,71	8,81	17,62	2,00	54	0,23
	1250	30	3,56	9,89	19,64	1,94	68	0,19
30	1150	60	1,65	21,26	36,59	1,72	n.o.	n.o.
	1200	10	2,82	19,54	34,38	1,76	29	n.o.
	1200	60	7,40	0,38	0,85	2,20	108	0,03
	1250	60	n.o.; próbka rozlana					

n.o. – nie oznaczano

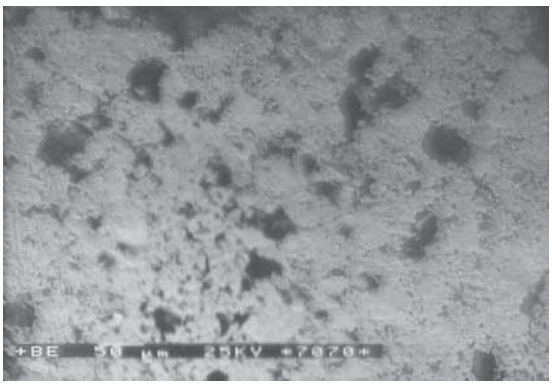


a)

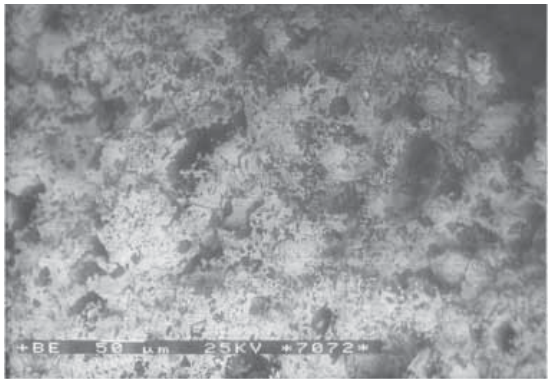


b)

Rys. 5. Obrazy SEM tworzywa ceramicznego z 5 % eternitu, wypalonego w 1200°C przez 60 min.: a) powierzchnia, b) przełam.
Fig. 5. SEM images of ceramic materials with 5 % asbestos-cement fired for 60 min. at 1200°C: a) surface, b) fracture.



a)



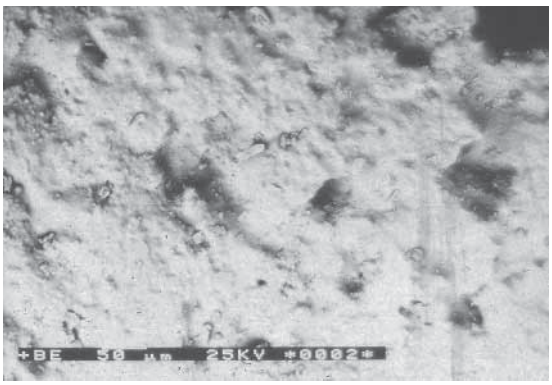
b)

Rys. 6. Obrazy SEM tworzywa ceramicznego z 15 % eternitu, wypalonego w 1200°C przez 60 min.: a) powierzchnia, b) przełam.
Fig. 6. SEM images of ceramic material with 15 % asbestos-cement fired for 60 min. at 1200°C: a) surface, b) fracture.

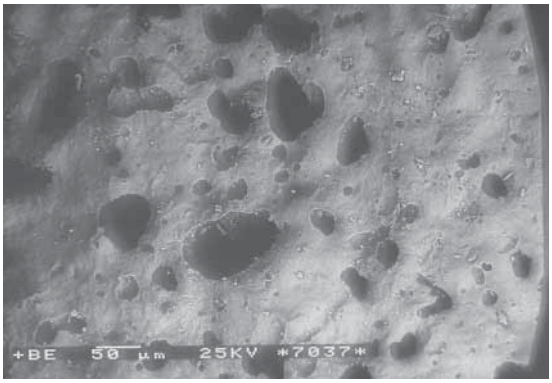
Badania składu fazowego wypalonych próbek ceramicznych wykazały, że w przypadku masy bez dodatku eternitu na dyfraktogramach rentgenowskich rejestrowane są piki β-kwarcu i słabe piki mullitu. Na dyfraktogramach próbek przygotowanych z mas zawierających eternit nie zaobserwowano pasm dyfrakcyjnych chryzotylu i krokidolitu, jak również nie stwierdzono występowania pasm charakterystycznych dla produktów ich rozkładu termicznego; dominowały natomiast piki β-kwarcu oraz anortytu $Al_2Ca(SiO_4)_2$ – minerału należącego do grupy plagioklazów (Rys. 3). Anortyt powstał podczas wypalania próbek w wyniku reakcji między produktami dehydroksylacji minerałów ilastych i tlenkiem wapnia powstałym z rozkładu kalcytu, aragonitu, faterytu i portlandytu, które występują w eternicie. Anortyt identyfikowany jest zwykle w tworzywach fajansowych, gdy jako dodatek schudzający do mas produkcyjnych stosowane są wapienie bądź dolomity. Anortyt topi się w temperaturze 1553°C dając fazę ciekłą o bardzo małej lepkości. Wiadomo jednak, że anortyt tworzy z produktami rozkładu substancji ilastych eutektyk w temperaturze 1340°C, a ze skaleniem potasowym i kwarcem już w temperaturze 950°C. Powstała zaś faza ciekła jest niskiej lepkości, co ułatwia przebieg reakcji syntezy mullitu i jego krystalizację wtórną [44]. Według Raka [45] anortyt wykazuje pożądane cechy przy wypalaniu szybkościowym tworzyw ceramicznych, gdyż obniża lepkość fazy ciekłej, a przez to wpływa korzystnie na mullityzację i zagęszczenie tworzywa.

Najbardziej charakterystyczne obrazy mikrostruktury otrzymanych tworzyw ceramicznych pokazano na Rys. 4-9. Nie stwierdzono występowania włókien w próbkach, co w połączeniu z wynikami analizy XRD potwierdza rozkład włókien azbestowych, obecnych w eternicie. Niewielka ilość eternitu w masie ceramicznej nie wpłynęła znacząco na mikrostrukturę uzyskanego tworzywa ceramicznego w porównaniu z próbką bez azbestocementu. Obrazy SEM powierzchni i przełamów tych tworzyw otrzymanych w wyniku spiekania w temperaturze 1200°C są podobne (Rys. 4, 5). W przełamach widać wyraźnie ziarna kwarcu. Zwiększenie zawartości eternitu w masie ceramicznej do 15 % powoduje już wyraźne różnice w mikrostrukturze uzyskanego tworzywa, które staje się bardziej porowate (Rys. 6). Przełam tworzywa ceramicznego zawierającego 30 % eternitu posiada liczne pory zamknięte, natomiast na powierzchni obserwowano nieliczne tylko pory (Rys. 7), co potwierdza niską nasiąkliwość i porowatość otwartą tego tworzywa (Tabela 1). Pory zamknięte widoczne są również w próbkach wypalonych w temperaturze 1250°C (Rys. 8, 9).

Zastosowanie dodatku zmielonego eternitu do mas ceramicznych powoduje powstawanie porów zamkniętych w tworzywie, w przełamach próbek obserwuje się charakterystyczne pory o kształcie zbliżonym do kulistego. Szczególnie jest to widoczne przy większym udziale eternitu. Przeprowadzone w pracy badania są badaniami rozpoznawczymi, trudno jest więc jednoznacznie wnioskować, jaki jest mechanizm powstawania porów zamkniętych. Przypuszczalnie pory te są pseudomorfozami po ziarnach minerałów, które pod wpływem temperatury uległy stopieniu. Powstały stop mógł wypełnić pory otwarte, tworząc jednocześnie pory zamknięte.

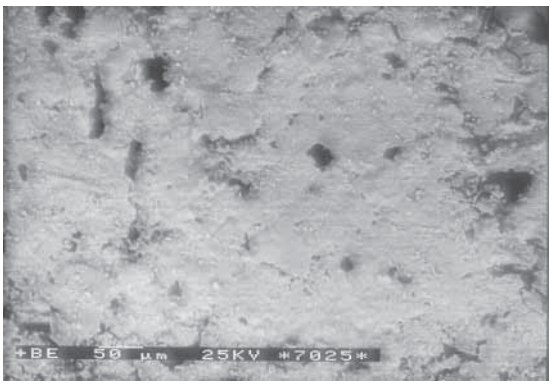


a)

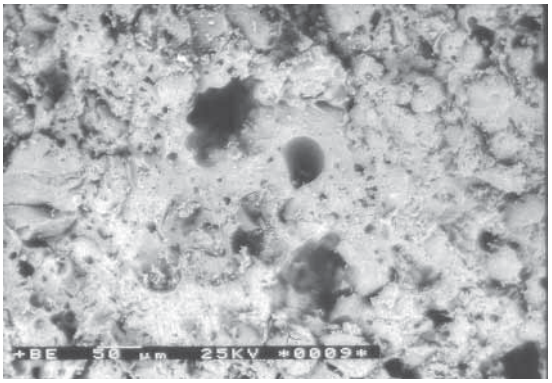


b)

Rys. 7. Obrazy SEM tworzywa ceramicznego z 30 % eternitu, wypalonego w 1200°C przez 60 min.: a) powierzchnia, b) przełam.
Fig. 7. SEM images of ceramic material with 30 % asbestos-cement fired for 60 min. at 1200°C: a) surface, b) fracture.

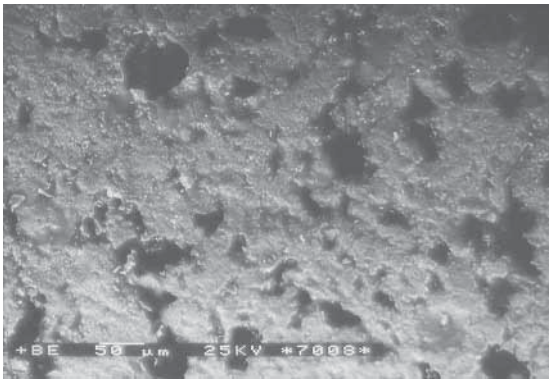


a)

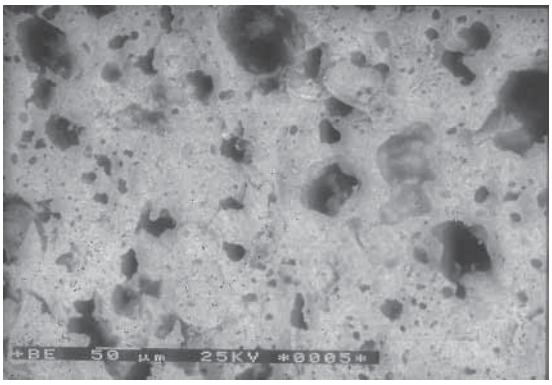


b)

Rys. 8. Obrazy SEM tworzywa ceramicznego z 5 % eternitu, wypalonego w 1250°C przez 10 min.: a) powierzchnia, b) przełam.
Fig. 8. SEM images of ceramic material with 5 % asbestos-cement fired for 10 min. at 1250°C: a) surface, b) fracture.



a)



b)

Rys. 9. Obrazy SEM tworzywa ceramicznego z 20 % eternitu, wypalonego w 1250°C przez 10 min.: a) powierzchnia, b) przełam.
Fig. 9. SEM images of ceramic material with 20 % asbestos-cement fired for 10 min. at 1250°C: a) surface, b) fracture.

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań rozpoznawczych można stwierdzić, że istnieje możliwość zastosowania zmielonej płyty azbestowo-cementowej do otrzymywania materiałów ceramicznych. Rozkład termiczny szkodliwych, włóknistych składników azbestocementu, tj. chryzotylu i krokidolitu, następuje w warunkach wypalania próbek ceramicznych. Dzięki temu nie jest konieczne prażenie płyty azbestowo-cementowej przed wprowadzeniem jej jako dodatku schudzającego do mas ceramicznych. Ponadto wprowadzenie azbestocementu do mas ceramicznych eliminuje tradycyjny mineralny surowiec schudzający, czyli piasek kwarcowy.

Literatura

[1] Masiuk S., Masiuk M.: „Azbest – dobre i złe oblicze", Ekoplast, 13, (1998), 5.

[2] Korona L., Zamorska H.: „Zagrożenia związane z obecnością azbestu w wyrobach budowlanych", Ekologia i Technika, 10, (2002), 178.

[3] Szeszenia-Dąbrowska N.: „Azbest – ekspozycja zawodowa i środowiskowa – skutki, profilaktyka", Wyd. Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Łódź, (2004).

[4] Harris L.V., Kahwa I.A.: „Asbestos – old foe in 21st century developing countries", Sci. Total Environ., 307, (2003), 1.

[5] Pyssa J., Rokita G. M.: „Azbest – występowanie, wykorzystanie i sposób postępowania z odpadami azbestowymi", Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 23, (2007), 49.

[6] Virta R.L.: „Asbestos – Geology, Mineralogy, Mining and Uses", U.S. Geological Survey open-file report; 02-149, (2002).

[7] Więcek E.: „Azbest – narażenie i skutki zdrowotne", Bezpieczeństwo Pracy, 2, (2004), 2.
[8] Czekaj A., Dyczek J.: „Korozja wyrobów azbestowo-cementowych i wynikające z niej ryzyko emisji azbestu", Cement Wapno Beton, 6, (2002), 270.
[9] Ustawa z 19 czerwca 1997 r. o zakazie stosowania wyrobów zawierających azbest (Dz. U. Nr 101, poz. 628, z późn. zm.).
[10] Rada Ministrów Rzeczypospolitej Polskiej, „Program usuwania azbestu i wyrobów zawierających azbest stosowanych na terytorium Polski", Warszawa, maj 2002 r. (z późn. zm.).
[11] Piłat J., Zielińska A.: „Metody utylizacji wyrobów zawierających azbest", Materiały Budowlane, 11, (2006), 49.
[12] Habaue S., Hirasa T., Akagi Y., Yamashita K., Kajiwara M.: „Synthesis and property of silicone polymer from chrysotile asbestos by acid-leaching and silylation", J. Inorg. Organomet. Polym. Mat., 16, (2006), 155.
[13] Sugama T., Sabatini R., Petrakis L.: „Decomposition of chrysotile asbestos by fluorosulfonic acid", Ind. Eng. Chem. Res., 37, (1998), 79.
[14] Trefler B., Pawełczyk A., Nowak A.: „The waste free method of utilizing asbestos and the products containing asbestos", Pol. J. Chem. Tech., 6, (2004), 60.
[15] Turci F., Tomatis M., Mantegna S., Cravotto G., Fubini B.: „The combination of oxalic acid with power ultrasound fully degrades chrysotile asbestos fibres", J. Environ. Monit., 9, (2007), 1064.
[16] Yanagisawa K., Kozawa T., Onda A., Kanazawa M., Shinohara J., Takanami T., Shiraishi M.: „A novel decomposition technique of friable asbestos by $CHClF_2$-decomposed acidic gas", J. Hazard. Mater., 163, (2009), 593.
[17] Plescia P., Gizzi D., Benedetti S., Camilucci L., Fanizza C., De Simone P., Paglietti F.: „Mechanochemical treatment to recycling asbestos-containing waste", Waste Manage., 23, (2003), 209.
[18] Domka L., Domka L., Kozak M.: „Utilisation of asbestos waste", Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 35, (2001), 83.
[19] MacKenzie K.J.D., Meinhold R.H.: „A glass-bonded ceramic material from chrysotile (white asbestos)", J. Mater. Sci., 29, (1994), 2775.
[20] Dellisanti F., Rossi P.L., Valdre G.: „Remediation of asbestos containing materials by Joule heating vitrification performed in a pre-pilot apparatus", Int. J. Miner. Process., 91, (2009), 61.
[21] Makoudi S.: „Unieszkodliwienie materiałów zawierających azbest na przykładzie rozwiązań francuskich", Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój, 1, (2007), 93.
[22] Klimas K.: „Plazmowa likwidacja odpadów azbestowych", Przegląd Geologiczny, 46, (1998), 1235.
[23] Cedzyńska K., Kołaciński Z., Sroczyński W.: „Przekształcanie materiałów azbestowych w materiał przyjazny środowisku", Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Seria Chemia, z. 142, (2001), 9.
[24] Gualtieri A.F., Tartaglia A.: „Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., 20, (2000), 1409.
[25] Gualtieri A.F., Gualtieri M.L., Tonelli M.: „In situ ESEM study of the thermal decomposition of chrysotile asbestos in view of safe recycling of the transformation product", J. Hazard. Mater., 156, (2008), 260.
[26] Gualtieri A.F., Cavenati C., Zanatto I., Meloni M., Elmi G., Gualtieri M.L.: „The transformation sequence of cement-asbestos slates up to 1200°C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures", J. Hazard. Mater., 152, (2008), 563.
[27] Cattaneo A., Gualtieri A.F., Artioli G.: „Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD", Phys. Chem. Miner., 30, (2003), 177.
[28] Buczek T., Dukowicz A.: „Kierunki utylizacji azbestu i wyrobów azbestowo-cementowych", Chemik, 12, (2004), 497.
[29] Zaremba T., Peszko M.: „Investigation of the thermal modification of asbestos wastes for potential use in ceramic formulation", J. Therm. Anal. Cal., 92, (2008), 873.
[30] Hashimoto S., Takeda H., Okuda A., Kambayashi A., Honda S., Iwamoto Y., Fukada K.: „Detoxification of industrial asbestos waste by low-temperature heating in a vacuum", J. Ceram. Soc. Jap., 116, (2008), 242.
[31] Dellisanti F., Minguzzi V., Morandi N.: „Experimental results from thermal treatment of asbestos containing materials", GeoActa, 1, (2001-2002), 61.
[32] Leonelli C., Veronesi P., Boccaccini D.N., Rivasi M.R., Barbieri L., Andreola F., Lancellotti I., Rabitti D., Pellacani G.C., „Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and its recycling in traditional ceramics", J. Hazard. Mater., B135, (2006), 149.
[33] Boccaccini D.N., Leonelli C., Rivasi M.R., Romagnoli M., Veronesi P., Pellacani G.C., Boccaccini A.R.,: „Recycling of microwave inertised asbestos containing waste in refractory materials", J. Eur. Ceram. Soc., 27, (2007), 1855.
[34] Porcu M., Orru R., Cincotti A., Cao G.: „Self-propagating reactions for environmental protection treatment of wastes containing asbestos", Ind. Eng. Chem. Res., 44, (2005), 85.
[35] Brindley G.W., Zussman J.: „A structural study of the thermal transformation of serpentine minerals to forsterite", Am. Miner., 42, (1957), 461.
[36] MacKenzie K.J.D., Meinhold R.H.: „Thermal reactions of chrysotile revisited: A ^{29}Si and ^{25}Mg MAS NMR study", Am. Miner., 79, (1994), 43.
[37] Jeyaratnam M., West N.G.: „A study of heat-degraded chrysotile, amosite and crocidolite by X-ray diffraction", Ann. Occup. Hyg., 38, (1994), 137.
[38] Zaremba T., Krząkała A., Piotrowski J., Garczorz D.: „Investigations of chrysotile asbestos application for sintered ceramics obtaining", Proc. 11th ECerS Conf., Kraków, ISBN 978-83-60958-54-4, PTCer, (2009), 954.
[39] Zaremba T., Krząkała A., Piotrowski J., Garczorz D.: „Zastosowanie azbestu chryzotylowego jako surowca do produkcji wyrobów ceramicznych o spieczonym czerepie", Mat. Ceram., 62(2), (2010), 149.
[40] Dias C.M.R., Cincotto M.A., Savastano Jr. H., John V.M.: „Long-term aging of fiber-cement corrugated sheets – the effect of carbonation, leaching and acid rain", Cem. Concr. Comps., 30, (2008), 255.
[41] Gualtieri A.F., Gualtieri M.L., Meneghini C.: „In situ synchrotron powder diffraction study of the thermal decomposition of cement-asbestos: preliminary results", Z. Kristallogr. Suppl., 20, (2009), 353.
[42] Małolepszy J.: „Materiały budowlane. Podstawy technologii i metody badań", Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, (2008).
[43] PN-EN 295-3: 1999 – „Rury i kształtki kamionkowe i ich połączenia w sieci drenażowej i kanalizacyjnej. Metody badań."
[44] Heflik W., Karaś J., Polesiński Z., Szymański A.: „Rola skaleni w procesie spiekania tworzyw ceramicznych", Szkło i Ceramika, 31, (1980), 114.
[45] Rak Z.: „Własności fizykochemiczne i technologia tworzyw fajansowych i porcelanowych uzyskanych z zestawu surowcowego z dodatkiem syntetycznego wollastonitu", Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, nr 1474, Ceramika zeszyt 63, Kraków, (1992).

♦

Otrzymano 3 września 2010; zaakceptowano 26 października 2010