

Wpływ odpadowego pyłu perlitowego na właściwości cieplne tworzyw silikatowych

The influence of waste perlite dust on the thermal properties of silicate materials

Zdzisław Pytel^{1,*}, Karol Rzepa¹

¹AGH University of Krakow, Kraków, Poland

*Corresponding author: Z. Pytel: e-mail: pytel@agh.edu.pl

Streszczenie

Przyjęta koncepcja realizacji badań zakładała otrzymanie tworzyw silikatowych o lepszych właściwościach cieplnych niż tradycyjna cegła wapienno-piaskowa. Efekt ten zamierzano uzyskać w wyniku całkowitej lub częściowej zamiany tradycyjnego kruszywa jakim jest piasek kwarcowy, mikrokruszywem w postaci odpadowego pyłu perlitowego [WPD z ang. waste perlite dust]. Celem I etapu badań była ocena wykorzystania odpadowego pyłu perlitowego jako zamiennika piasku kwarcowego w mieszkankach o zmiennych ilościach spoiwa i mikrokruszywa o stosunku molowym CaO/SiO_2 równym 0,09 i 0,17. Uzyskano tworzywa autoklawizowane w rodzaju cegły silikatowej, o korzystnych właściwościach termoizolacyjnych, zbliżonych do betonu komórkowego. Niska wytrzymałość na ściskanie powoduje konieczność zaklasyfikowania tych materiałów do kategorii tworzyw termoizolacyjnych, a nie konstrukcyjnych. W II etapie pracy podjęto próbę zwiększenia wytrzymałości kompozytów poprzez wprowadzenie kruszywa o dużej wytrzymałości w postaci piasku kwarcowego. Tworzywa te otrzymywano z mas o różnym udziale ilościowym mieszanin surowcowych przeznaczonych do otrzymywania tworzyw wapienno-perlitowych i wapienno-piaskowych. Oba rodzaje mieszanin przygotowano przy stosunku molowym $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,09$. Z charakterystyki tych tworzyw wynika, że przy odpowiednio dobranych proporcjach ilościowych odpadowego pyłu perlitowego w stosunku do piasku kwarcowego, można uzyskać materiał autoklawizowany będący odpowiednikiem cegły silikatowej. Materiał ten przy akceptowalnym spadku cech wytrzymałościowych do poziomu gwarantującego zachowanie właściwości konstrukcyjnych [minimum 5 MPa], odznacza się relatywnie niską wartością współczynnika przewodzenia ciepła λ [w granicach 0,11–0,25 W/(m·K)].

Słowa kluczowe: odpadowy pył perlitowy, tworzywa silikatowe, autoklawizowane wyroby wapienno-piaskowo-perlitowe, współczynnik przewodzenia ciepła, materiały termoizolacyjne

Summary

The research concept assumed the development of silicate materials with better thermal properties than traditional sand-lime brick. This effect was to be achieved by completely or partially replacing the traditional quartz sand aggregate with microaggregate in the form of waste perlite dust [WPD]. The aim of the first stage of the research was utilization assessment of waste perlite dust as a substitute for quartz sand in mixtures with variable amounts of binder and microaggregate, with CaO/SiO_2 molar ratios of 0.09 and 0.17. The resulting autoclaved silicate brick materials had favorable thermal insulation properties, similar to those of aerated concrete. Their low compressive strength necessitates the classification of these materials as thermal insulation materials, rather than structural materials. In the second stage of the research, an attempt was made to increase the strength of the composites by introducing a high-strength aggregate: quartz sand. These materials were obtained from masses with varying amounts of raw material mixtures intended for the production of lime-perlite and lime-sand materials. Both types of mixtures were prepared at a CaO/SiO_2 molar ratio of 0.09. The characteristics of these materials indicate that with appropriately selected quantitative proportions of waste perlite dust to quartz sand, an autoclaved material equivalent to silicate brick can be obtained. This material, with an acceptable reduction in strength properties to a level that guarantees the preservation of structural properties [minimum 5 MPa], is characterized by a relatively low thermal conductivity coefficient λ [in the range of 0.11–0.25 W/(m·K)].

Keywords: waste perlite dust, silicate materials, autoclaved sand-perlite-lime materials, thermal conductivity coefficient, thermal insulation materials

1. Wprowadzenie

Izolacja termiczna obiektów budowlanych jest zagadnieniem istotnym, gdyż wiąże się bezpośrednio z kosztami eksploatacji, a dokładniej z kosztami ich ogrzewania. Problem ten stał się bardzo aktualny w dobie istniejącego obecnie kryzysu energetycznego, który wyraźnie nasilił się w ostatnich latach. W zależności od tego w jaki sposób i z jakich materiałów zostały wykonane ściany zewnętrzne obiektów budowlanych, przegrody te charakteryzują się różnymi właściwościami cieplnymi (1,2). Niezależnie od panujących w danym momencie warunków pogodowych, najbardziej korzystnym rozwiązaniem jest, aby taka przegroda miała jak największy opór cieplny, który zapewnia najmniejszą z możliwych w danych warunkach zdolność do przenikania przez nią energii cieplnej (3). Podstawową wartością opisującą właściwości cieplne materiału budowlanego jest współczynnik przewodzenia ciepła λ (4,5). Na wartość liczbową tego współczynnika ma wpływ wiele czynników, największe jednak znaczenie ma porowatość i to zarówno w sensie ilościowym, jak i jakościowym [struktura porowatości].

Z historycznego punktu widzenia właściwości cieplne elementów ściennych próbowano poprawić na wiele różnych sposobów (6–8), np. przez wykonywanie drążów w elementach ściennych. Występujące w nich pionowe otwory nieprzeznaczone do wypełnienia zaprawą stanowią kanały powietrzne, które w sposób znaczący wpływają na obniżenie wartości współczynnika przewodzenia ciepła λ i tym samym pogarszają przewodność cieplną ścian z nich wykonanych. Oczywiście duży wpływ ma tutaj zarówno udział procentowy drążów i ich kształt, jak również sposób ich usytuowania w stosunku do kierunku strumienia cieplnego. Kolejnym pomysłem na dalszą poprawę właściwości cieplnych takich elementów było wypełnianie tych drążów materiałem termoizolacyjnym w rodzaju wełny mineralnej, styropianu, perlitu ekspandowanego, czy też różnego rodzaju pianek, np. poliuretanowych. Inną koncepcją zmierzającą do osiągnięcia zmniejszenia przewodnictwa cieplnego elementów ściennych, jest dążenie do zwiększenia porowatości tworzyw. Przykładem może tutaj być ceramika poryzowana lub autoklawizowany beton komórkowy [AAC, z ang. Autoclaved Aerated Concrete] oraz piano-gazo-beton (9). Wprawdzie w podanych przykładach zwiększenie porowatości tych tworzyw uzyskiwano w wyniku zupełnie odmiennych zabiegów technologicznych, to jednak efekt końcowy jest podobny. Odpowiednio w przypadku tworzyw ceramicznych zwiększenie porowatości uzyskuje się poprzez wprowadzenie do plastycznej masy ceramicznej dodatków technologicznych pochodzenia organicznego [najczęściej zrąbki drewna] o odpowiednim uziarnieniu, które w wyniku obróbki termicznej związanej z procesem wypalania wyrobów ulegają spalaniu, pozostawiając równomiernie rozłożone, lecz odizolowane od siebie pustki powietrzne o objętości i kształcie odpowiadającym pierwotnym wymiarom i morfologii ziaren tego dodatku. Z kolei w przypadku betonu komórkowego efekt poryzacji matrycy uzyskuje się w wyniku tworzenia się „in situ” gazu [wodoru]. Gaz ten po uzyskaniu określonej prężności, powoduje wyrastanie masy, prowadzące do utworzenia porowatej matrycy, a w wyniku zwiększającej się w czasie jej lepkości, spowodowanej postępującym

1. Introduction

Thermal insulation of buildings is an important issue, as it directly affects operating costs, more specifically heating costs. This problem has become particularly pressing in light of the current energy crisis, which has clearly intensified in recent years. Depending on how and from what materials the external walls of buildings were made, these partitions are characterized by different thermal properties (1,2). Regardless of the prevailing weather conditions, the most beneficial solution is for such a partition to have the highest possible thermal resistance, ensuring the lowest possible thermal energy transfer under the given conditions (3). The basic value describing the thermal properties of a building material is the thermal conductivity coefficient λ (4,5). Many factors influence the numerical value of this coefficient, but the most significant is porosity, both quantitatively and qualitatively [pore structure].

Historically, attempts have been made to improve the thermal properties of walls in many ways (6–8), for example, by introducing hollows in the masonry elements. Vertical hollows, not intended to be filled with mortar, constitute air channels, which significantly reduce the thermal conductivity coefficient λ and thus impair the thermal conductivity of the walls they comprise. Naturally, the percentage of hollows and their shape, as well as their orientation relative to the heat flow, have a significant impact. Another concept to further improve the thermal properties of such units was to fill these hollows with thermally insulating materials such as mineral wool, polystyrene, expanded perlite, or various types of foams, e.g. polyurethane. A different approach to reducing the thermal conductivity of masonry elements is to increase the porosity of the materials. Examples include porous ceramics, autoclaved aerated concrete [AAC], and foamed aerated concrete (9). Although in the examples given, the increased porosity of the materials is achieved through completely different technological processes, the end result is similar. In the case of ceramic materials, increased porosity is achieved by introducing organic technological additives [usually wood chips] with appropriate grain size into the plastic ceramic mass which, as a result of thermal treatment related to the firing process of the products, are burned, leaving evenly distributed but isolated air voids with a volume and shape corresponding to the original dimensions and morphology of the grains of the additive. In the case of aerated concrete, the effect of matrix porosity is achieved through the “in-situ” gas [hydrogen] formation. After reaching a certain pressure, this gas causes the mass rising, leading to the formation of a porous matrix, and as a result of its viscosity increasing over time, caused by the progressing hydration of the binder, the originally formed porous microstructure becomes fixed.

It can therefore be assumed that in the context of improving the thermal protection of buildings, the optimal solution is to construct their walls from hollow masonry elements obtained from materials with the highest possible porosity (4).

Sand-lime products, in addition to their advantages in terms of favorable strength characteristics and high durability, also have disadvantages, out of which the most important is their relatively

procesem hydratacji i wiązania spoiwa, powstała pierwotnie porowata mikrostruktura zostaje utrwalona.

Można zatem przyjąć założenie, że w kontekście poprawy ochrony cieplnej budynków, optymalnym rozwiązaniem jest budowa ich ścian z elementów ściennych drążonych, uzyskiwanych z tworzyw o jak największej porowatości (4).

Wyroby wapienno-piaskowe oprócz swoich zalet dotyczących korzystnych cech wytrzymałościowych i dużej trwałości, wykazują również wady, z których najważniejszą jest relatywnie duża wartość współczynnika przewodzenia ciepła λ , jaką odznaczają się te wyroby. Jest to spowodowane zarówno rodzajem używanych surowców do ich wytwarzania, jak również formowaniem półfabrykatów poprzez prasowanie z mas półsuchych, co sprzyja uzyskiwaniu wyrobów o dużej gęstości. W konsekwencji, wyroby wapienno-piaskowe posiadają niekorzystne właściwości cieplne, co w przypadku silikatowych ścian jednowarstwowych, nie zapewnia wymaganej wartości współczynnika przenikania ciepła U . Zatem w celu spełnienia formalnych wymagań w odniesieniu do obowiązującej w danym okresie czasu wielkości współczynnika przenikania ciepła U [od 01.01.2021 obowiązuje wartość $0,20 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$] (13), zachodzi konieczność docieplania materiałami termoizolacyjnymi ścian obiektów budowlanych wykonanych z wyrobów wapienno-piaskowych. Na wartość współczynnika przenikania ciepła U przegród pionowych zewnętrznych [ściany zewnętrzne obiektów], największy wpływ mają wartości współczynnika przewodzenia ciepła λ materiałów tworzących te przegrody (2, 3). W tym wypadku, najbardziej efektywnym sposobem obniżenia wartości współczynnika U jest obniżenie wartości λ tego elementu ściennego, który wykazuje największą jego wartość. Zalecenie to dotyczy w szczególności wyrobów silikatowych, które zaliczają się do grupy tworzyw wykazujących jedne z najwyższych wartości współczynnika λ (14). Wynika to z faktu, że wyroby wapienno-piaskowe są produkowane w oparciu o kruszywa mineralne, którymi są zwykle piaski kwarcowe pochodzenia naturalnego. Piaski te są zbudowane z krystalicznego kwarcu ze strukturą szkieletową, z występującymi w mostkach tlenowych silnymi wiązaniami jonowo-kowalencyjnymi (15). Z tego względu oraz przez dominujący udział piasku w masie gotowego wyrobu [ponad 90%], wyroby silikatowe w sposób naturalny zapewniają dobre przewodnictwo cieplne. Zakłada się, że poprawę właściwości termoizolacyjnych tego rodzaju tworzyw można osiągnąć poprzez wprowadzenie do zestawu surowcowego odpowiednio dobranego składnika, stanowiącego częściowy lub całkowity substytut piasku kwarcowego pochodzenia naturalnego (16). Składnik ten powinien być źródłem krzemionki i charakteryzować się małą gęstością. W przeprowadzonych badaniach, w charakterze surowca zapewniającego uzyskanie takiego efektu wykorzystano pył perlitowy, stanowiący odpad w procesie produkcji perlitu ekspandowanego. Ze względu na skład chemiczny materiał ten zalicza się do surowców krzemionkowych i w związku z tym, podobnie jak piasek kwarcowy, może być źródłem krzemionki (17). Różnica polega jednak na tym, że w przypadku piasku kwarcowego krzemionka w nim zawarta występuje w postaci krystalicznego kwarcu, natomiast w pyłe perlitowym, w formie amorficznej jako

high thermal conductivity coefficient λ . This is due both to the type of raw materials used in their production as well as the formation of semi-finished products by pressing from semi-dry masses, which favors obtaining high-density products. As a consequence, sand-lime products have unfavorable thermal properties, which in the case of single-layer silicate walls, do not provide the required value of the heat transfer coefficient U . Therefore, in order to meet the formal requirements for the heat transfer coefficient U applicable at the given time [as of 01.01.2021, the value is $0.20 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$] (13), it is necessary to insulate the walls of buildings made of sand-lime products with thermal insulation materials. The U -value of the vertical external partitions [external walls of buildings] heat transfer coefficient is primarily influenced by the thermal conductivity coefficient λ of the materials creating these partitions (2,3). In this case, the most effective way to reduce the U -value is to reduce the λ of the wall element with the highest λ value. This recommendation applies particularly to silicate products, which belong to the group of materials with one of the highest λ values (14). This is due to the fact that sand-lime products are manufactured using mineral aggregates, usually natural quartz sands. These sands are composed of crystalline quartz with a skeletal structure and strong ionic-covalent bonds occurring in the oxygen bridges (15). For this reason, and due to the predominant sand content in the finished product [over 90%], silicate products naturally provide good thermal conductivity. It is assumed that improving the thermal insulation properties of these materials can be achieved by incorporating a carefully selected component into the raw material mix, which constitutes a partial or complete substitute for natural quartz sand (16). This component should be a source of silica and characterized by low density. In the conducted research, perlite dust, a by-product from the production of expanded perlite, was used as the raw material to achieve this effect. Due to its chemical composition, this material is classified as a siliceous raw material and therefore, like quartz sand, can be a source of silica (17). However, the difference is that in quartz sand, the silica contained therein occurs in the form of crystalline quartz, whereas in perlite dust is in an amorphous form as a component of the glass from which expanded perlite is primarily composed. Due to this silica form, material exhibits pozzolanic properties (18–21). Due to this, a chemical reaction between perlite and the binder [quicklime] is possible at a lower activation energy value (22,23). This is due to the greater ease of dissolving in the liquid phase of glassy silica and, therefore, the greater speed of transfer of silicate ions into the high pH solution. Consequently, this improves the kinetics of calcium silicate hydrates formation. With appropriately selected proportions of both components, i.e., the appropriate CaO/SiO_2 molar ratio, this can lead to the formation of larger quantities of the desired products (24). Furthermore, compared to quartz sand, this material exhibits high internal porosity caused by the spatial, cellular structure of the grains, resulting in a bulk density that is over 10 times lower, amounting to approximately 170 kg/m^3 . The presence of a component containing a large number of closed pores in finished silicate products should therefore lead to a significant increase in the overall porosity of these materials,

składnik szklista, z którego zasadniczo zbudowany jest perlit ekspandowany. Ze względu na taką formę krzemionki materiał wykazuje właściwości pucolanowe (18–21). Ze względu na to możliwy jest przebieg reakcji chemicznej pomiędzy perlitem, a spoiwem [wapnem palonym] przy niższej wartości energii aktywacji (22, 23). Ma to związek z większą łatwością rozpuszczania się w fazie ciekłej szklistej krzemionki, a tym samym większą prędkością przechodzenia jonów krzemianowych do roztworu o wysokim pH. W konsekwencji wpływa to na poprawę kinetyki reakcji powstawania uwodnionych krzemianów wapnia. Przy odpowiednio dobranych proporcjach obu składników, tj. odpowiedniej wielkości stosunku molowego CaO/SiO_2 , może to prowadzić do tworzenia się większych ilości pożądanych produktów (24). Ponadto materiał ten w porównaniu do piasku kwarcowego wykazuje dużą porowatość wewnętrzną, spowodowaną przestrzenną, komórkową budową ziaren, przez co odznacza się ponad 10-krotnie mniejszą gęstością objętościową, wynoszącą około 170 kg/m^3 . Obecność w gotowych wyrobach silikatowych składnika zawierającego dużą ilość porów zamkniętych, powinno zatem prowadzić do znaczącego zwiększenia porowatości ogólnej tego rodzaju tworzyw, co wpłynie na obniżenie ich gęstości, a w efekcie końcowym spowoduje poprawę ich właściwości termoizolacyjnych (25).

2. Materiały, metody i sposób przygotowywania próbek

Do otrzymywania autoklawizowanych tworzyw silikatowych, w pierwszej kolejności wapienno-perlitowych i referencyjnego tworzywa wapienno-piaskowego [I etap badań], a następnie wapienno-piaskowo-perlitowych [II etap badań], stosowano następujące rodzaje surowców:

- odpadowy pył perlitowy pochodzenia przemysłowego [WPD],
- piasek kwarcowy pochodzenia naturalnego [QS],
- wapno palone niegaszone otrzymane w warunkach przemysłowych i pełniące funkcję spoiwa do otrzymywania tworzyw silikatowych w I etapie badań [CL],
- wapno gaszone [hydratyzowane] pochodzenia przemysłowego, pełniące funkcję spoiwa do otrzymywania tworzyw silikatowych w II etapie badań [HL],
- woda destylowana [DW].

Skład chemiczny oraz wybrane właściwości fizyczne przedstawiają tablice 1 i 2, natomiast dyfraktogram odpadowego pyłu perlitowego pokazano na rys. 1.

Dane z tablicy 1 potwierdzają krzemionkowy charakter odpadowego pyłu perlitowego. Na uwagę zasługuje relatywnie wysoka zawartość tlenku glinu, a w szczególności alkaliów. W przypadku proponowanego rozwiązania technologicznego fakt ten nie wpływa negatywnie na jakość otrzymywanych tworzyw silikatowych, a wręcz przeciwnie, na jej poprawę.

Analizując dane zamieszczone w tablicy 2 należy stwierdzić, że wapno palone [CL] odznacza się wysoką reaktywnością, czego

which will reduce their density and ultimately improve their thermal insulation properties (25).

2. Materials, methods and sample preparation

The following types of raw materials were used to obtain autoclaved silicate materials, firstly perlite-lime and the reference sand-lime material [stage I of the research], and then sand-perlite-lime materials [stage II of the research]:

- waste perlite dust of industrial origin [WPD],
- natural quartz sand [QS],
- quicklime [burnt lime] obtained under industrial conditions and used as a binder to produce silicate materials in stage I of the study [CL],
- slaked [hydrated] lime obtained under industrial conditions and used as a binder to produce silicate materials in stage II of the study [HL],
- distilled water [DW].

The chemical composition and selected physical properties are presented in Tables 1 and 2, while the X-ray diffraction pattern of waste perlite dust is shown in Fig. 1.

The data in Table 1 confirm the siliceous nature of the waste perlite dust. Relatively high aluminum oxide content, and especially alkali content, is also noteworthy. In the case of the proposed technological solution, this fact does not negatively affect the quality of the obtained silicate materials, but on the contrary, improves it.

Analyzing the data presented in Table 2, it should be stated that quicklime [CL] is characterized by high reactivity, which is confirmed by both the high total content of CaO and MgO [CL-90 lime] and the short slaking time, with a relatively high slaking process temperature.

The lack of distinct diffraction lines in the X-ray pattern shown in Fig. 1 indicates the amorphous structure of WPD. This is further confirmed by the characteristic background elevation at 2θ angles between 15 and 30° .

All series of autoclaved samples were obtained from masses prepared in a consistent and repeatable manner. The compositions of the mixtures were determined by a constant activity level, defined as the share of active lime in the raw material mixture in the dry state, which generally amounts to 8 % by mass. Following this, a further assumption was made regarding a constant silica content of 92% by weight. The given percentages of these components determine a constant value of the CaO/SiO_2 molar ratio, which in this case is 0.09. The only exception to these assumptions was the perlite-lime material [WPD-12 symbol], obtained from a raw material mixture with an activity of 12 %, for which the CaO/SiO_2 value is 0.17. The aim was to determine how the increased activity of the raw material mass, caused by a higher binder content, affects the performance, particularly strength, of the perlite-lime materials. It is also worth noting that in all the prepared mixtures,

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY WYKORZYSTYWANEGO W BADANIACH ODPADOWEGO PYŁU PERLITOWEGO

THE CHEMICAL COMPOSITION OF WASTE PERLITE DUST USED IN STUDY

Składnik / Component											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	L.O.I.	Reszta / Other
75.39	13.36	1.21	0.11	0.97	4.61	4.11	0.07	0.02	0.03	0.6	0.12

Tablica 2 / Table 2

WYBRANE CECHY UŻYTKOWE WAPNA PALONEGO I HYDRATYZOWANEGO

SELECTED PROPERTIES OF BURNT LIME AND HYDRATED LIME

	CaO [%]	MgO [%]	(CaO+MgO) _{av} [%]	Ca(OH) ₂ [%]	CO ₂ [%]	SO ₃ [%]	SiO ₂ [%]	t ₆₀ ⁽¹⁾ [min]	t _{max} ⁽²⁾ [min]	T _{max} ⁽³⁾ [°C]	R _{0,09} ⁽⁴⁾ [%]	R _{0,2} ⁽⁴⁾ [%]
CL	97.9	0.5	96.6	-	0.8	0.1		0.6	11.6	79.8	5.2	0.2
HL	94.5	n.o ⁽⁶⁾	95.2 ⁽⁵⁾	92.7	n.o ⁽⁶⁾	0.1	1.7	-	-	-	6.2	0.45

⁽¹⁾ t₆₀ – czas jaki upłynął od początku reakcji wapna z wodą do momentu uzyskania przez układ temperatury 60°C / the time elapsed from the beginning of the reaction of lime with water until the system reaches a temperature of 60 °C

⁽²⁾ t_{max} – czas gaszenia wapna / lime slaking time

⁽³⁾ T_{max} – temperatura gaszenia wapna / lime slaking temperature

⁽⁴⁾ R_{0,09} i R_{0,2} – pozostałości na sicie o boku oczka kwadratowego odpowiednio 0,09 mm i 0,2 mm / residues on a sieve with a square mesh side of 0.09 mm and 0.2 mm, respectively

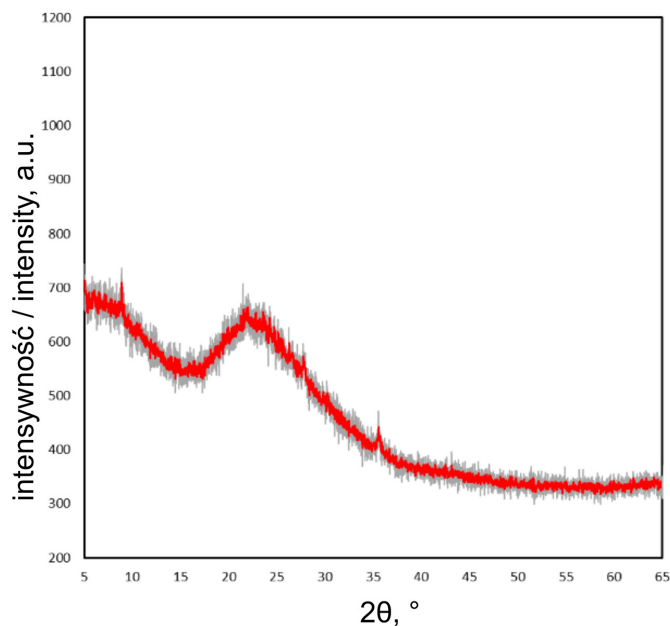
⁽⁵⁾ sumaryczna zawartość CaO i MgO w wapnie hydratyzowanym / total CaO and MgO content in hydrated lime

⁽⁶⁾ brak wyniku analizy / no analysis result

potwierdzeniem jest zarówno duża sumaryczna zawartość CaO i MgO [wapno CL-90], jak i krótki czas gaszenia, przy jednocześnie relatywnie wysokiej temperaturze procesu gaszenia.

Brak wyraźnych linii dyfrakcyjnych na rentgenogramie przedstawionym na rys. 1 wskazuje na amorficzną budowę odpadowego pyłu perlitowego. Dodatkowym potwierdzeniem tego faktu jest charakterystyczne podniesienie tła w zakresie kątów 2θ należących do przedziału 15–30°.

Wszystkie serie próbek tworzyw autoklawizowanych otrzymywano z mas przygotowywanych w ustalony i powtarzalny sposób. Składy mieszanin były determinowane przyjętą na stałym poziomie aktywnością, rozumianą jako udział wapna czynnego w mieszaninie surowcowej występującej w stanie suchym i wynoszącą zasadniczo 8% masy. W ślad za tym przyjęto kolejne założenie dotyczącej stałej zawartością krzemionki na poziomie 92% masy. Podane udziały procentowe tych składników determinują stałą wartość stosunku molowego CaO/SiO₂, który w tym przypadku przyjmuje wartość 0,09. Jedynym wyjątkiem od tych założeń było tworzywo wapienno-perlitowe [symbol WPD-12], otrzymane z mieszaniny surowcowej o aktywności 12%, dla której wartość CaO/SiO₂ wynosi odpowiednio 0,17. Celem było sprawdzenie, jak zwiększona aktywność masy surowcowej, spowodowana większym udziałem spoiwa, wpływa na zmianę cech użytkowych, w szczególności wytrzymałości, tworzyw wapienno-perlitowych. Jednocześnie warto zaznaczyć, że we wszystkich przygotowanych mieszaninach jedynym źródłem CaO jest spoiwo [wapno palne niegaszone lub hydratyzowane], natomiast nośnikiem SiO₂ jest krzemionka zawarta w odpadowym pyłu perlitowym i/lub kwarc obecny w piasku kwarcowym.



Rys. 1. Rentgenogram odpadowego pyłu perlitowego [WPD]

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of waste perlite dust [WPD]

the only source of CaO is the binder [quicklime or hydrated lime], while the SiO₂ source is the silica contained in the waste perlite dust and/or the quartz present in the quartz sand.

In the second stage of the research, sand-perlite-lime elements were prepared from raw material compositions obtained by combining sand-lime and perlite-lime mixtures in appropriate mass ratios. The resulting raw material compositions form a series, the extremes of which are binary mixtures consisting of: WPD and lime; quartz sand and lime. Between them are ternary mixtures characterized

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY MIESZANEK SUROWCOWYCH DLA PRÓBEK AUTOKLAWIZOWANYCH TWORZYW SILIKATOWYCH

MIX PROPORTIONS FOR SAMPLES OF AUTOCLAVED SILICATE MATERIALS

Symbol próbki Sample	Zawartość, % masowe / Content, % by mass				
	Surowiec krzemionkowy / Silica source		Spoiwo / Binder		Woda / Water [DW]
	Piasek kwarcowy Quartz sand [QS]	Odpadowy pył perlitowy Waste perlite dust [WPD]	Wapno palone Burnt lime [CL]	Wapno gaszone Hydrated lime [HL]	
I etap badań / Stage I of research					
RM-0	83.8	-	7.6	-	8.6
WPD-8	-	51.9	4.5	-	43.6
WPD-12	-	50.5	6.6	-	42.9
II etap badań / Stage II of research					
RM-1	-	51.9	-	4.5	43.6
WPD-25	11.0	45.1	-	5.2	38.7
WPD-75	26.2	35.8	-	6.1	31.9
WPD-150	39.9	27.3	-	7.0	25.8
WPD-300	54.2	18.5	-	7.9	19.4
WPD-600	65.9	11.3	-	8.6	14.2
WPD-900	71.0	8.1	-	8.9	12.0
WPD-1200	74.0	6.3	-	9.1	10.6
RM-2	84.3	-	-	9.7	6.0

W II etapie badań tworzywa wapienno-piaskowo-perlitowe otrzymywano z zestawów surowcowych uzyskanych w wyniku połączenia w odpowiednich stosunkach masowych mieszaniny wapienno-piaskowej i wapienno-perlitowej. Opracowane w ten sposób składy surowcowe mas tworzą szereg, w którym skrajnymi jego elementami są mieszaniny dwuskładnikowe, składające się odpowiednio z: odpadowy pył perlitowy i wapno; piasek kwarcowy i wapno. Między nimi znajdują się mieszaniny trójskładnikowe, odznaczające się zmiennymi relacjami ilościowymi piasku kwarcowego względem odpadowego pyłu perlitowego. W kontekście tego przyjęto założenie, że w obrębie takiego szeregu nastąpi wyraźna zmiana właściwości otrzymywanych tworzyw. W zestawach tych udział mieszaniny wapienno-piaskowej wynosił odpowiednio 25, 75, 150, 300, 600, 900 i 1200% masy mieszaniny wapienno-perlitowej.

Kolejną czynnością była homogenizacja składników masy, którą przeprowadzano w sposób dwustopniowy. W pierwszej kolejności stałe składniki mieszanin surowcowych były homogenizowane „na sucho”, a następnie z udziałem wymaganej ilości wody. Przy obliczaniu zapotrzebowania na wodę uwzględniano rodzaj wykorzystywanego wapna. W tym miejscu warto zaznaczyć, że zastąpienie w II etapie badań wapna palonego CL stosowanego tradycyjnie jako spoiwo w procesie produkcji wyrobów wapienno-piaskowych wapnem hydratyzowanym, było podyktowane dużymi trudnościami w uzyskaniu należytego stopnia homogeniczności mieszanin surowcowych z udziałem odpadowego pyłu perlitowego, które wykazywały tendencję do zbrylania się. Przyjęto założenie, że w przypadku wapna hydratyzowanego [HL] zapotrzebowanie na wodę będzie wynikało jedynie z konieczności nawilżenia suchych składników masy do wymaganej wilgotności, gwarantującej prawidłowy proces formowania próbek metodą prasowania. Projektową

by variable quantitative ratios of quartz sand to WPD. In this context, it was assumed that within such a series, there would be a significant change in the properties of the resulting materials. In these compositions, the share of the sand-lime mixture was 25 %, 75 %, 150 %, 300 %, 600 %, 900 %, and 1200 % of the perlite-lime mixture by weight, respectively.

The next step was the homogenization of the raw materials, which was carried out in two stages. First, the solid components of the raw material mixtures were homogenized “in a dry state,” and then with the required amount of water. The type of lime used was considered when calculating water requirements. It is worth noting that replacing quicklime [CL], traditionally used as a binder in the production of lime-sand products, with hydrated lime in the second stage of the research was dictated by significant difficulties in achieving the appropriate degree of homogeneity of the raw material mixtures containing waste perlite dust, which tended to clump. It was assumed that in the case of hydrated lime [HL], the water requirement would result solely from the need to moisten the dry components of the mix to the required moisture content, ensuring proper sample pressing. The designed moisture content of the mixes was assumed to be 6 % of the dry component mass. However, when using quicklime [CL], the calculation included the necessary amount of water required for the hydration process. It is worth noting that in reality, the water content in raw material mixtures containing waste perlite dust was significantly higher. This was due to the high water demand of waste perlite dust, which resulted from both its fine grain size and the porous microstructure.

After the homogenization process was completed, samples were formed from the obtained masses by pressing. Double-sided and

wilgotność mas przyjęto na poziomie 6% masy suchych składników. Natomiast w przypadku stosowania wapna palonego [CL], w bilansie zapotrzebowania na wodę uwzględniono niezbędną jej ilość związaną z procesem hydratacji. Warto przy tym zaznaczyć, że w rzeczywistości udział wody w mieszaninach surowcowych zawierających odpadowy pył perlitowy był zdecydowanie wyższy. Było to spowodowane dużą wodozadržnością odpadowych pyłów perlitowych, która wynikała zarówno z drobnego ich uziarnienia, jak i porowatej mikrostruktury.

Po zakończeniu procesu homogenizacji z otrzymanych mas zaformowano próbki metodą prasowania. Stosowano metodę dwustronnego i dwustopniowego prasowania z międzystopniowym odpowietrzaniem wyprasek. Ze względu na małą odporność na miażdżenie ziaren odpadowych pyłów perlitowych, stosowano relatywnie niskie ciśnienia prasowania. Wielkość ciśnienia I i II stopnia prasowania wynosiła odpowiednio 5 i 10 MPa. Formowano dwa rodzaje próbek. W celu określenia podstawowych cech użytkowych tworzyw silikatowych formowano próbki w kształcie walca o średnicy i wysokości równych 25 mm. Natomiast w celu pomiaru wartości współczynnika przewodzenia ciepła λ , formowano próbki w kształcie walca o średnicy 80 mm i wysokości nie mniejszej niż 10 mm. Przygotowane próbki poddawano obróbce w warunkach hydrotermalnych, wykorzystując w tym celu stalowe cylindry ciśnieniowe, spełniające rolę autoklawów laboratoryjnych. Warunki obróbki hydrotermalnej próbek były następujące:

- ciśnienie nasyconej pary wodnej – 1,002 MPa,
- temperatura pary wodnej – 180 °C,
- łączny czas autoklawizacji – 9,5 godziny [nagrzewanie: 1,5h, nagrzewanie izotermiczne: 8,0 h, studzenie: 6–7 h].

W badaniach zastosowano piasek kwarcowy [QS] pochodzenia naturalnego z bieżącego wydobywania w kopalni eksploatowanej na potrzeby jednego z krajowych producentów wyrobów wapienno-piaskowych. Do określenia składu chemicznego wapna palonego niegaszonego [CL] i wapna hydratyzowanego [HL] oraz odpadowego pyłu perlitowego [WPD], stosowano metodę spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej [XRF] z dyspersją długości fali z wykorzystaniem spektrometru WDXRF Axions mAX z lampą Rh o mocy 4 kW firmy PANalytical. Uzyskane w tym zakresie wyniki badań ilościowej zawartości określonego składnika przedstawiają odpowiednio tablice 1 i 2.

Skład fazowy odpadowego pyłu perlitowego [WPD], jak również wybrane próbki otrzymanych tworzyw autoklawizowanych o składach eksperymentalnych I i II etapu badań określano przy pomocy metody rentgenograficznej [XRD], wykorzystując w tym celu dyfraktometr rentgenowski Philips PW 1040. Rentgenogramy rejestrowano w zakresie kątów odbłyśku $\text{CuK}\alpha$ 5–65° 2 θ . Uzyskane w tym zakresie wyniki badań przedstawiają odpowiednio rys. 1 i 3.

Odpadowy pył perlitowy i tworzywa silikatowe uzyskane z jego udziałem w ramach I etapu badań, poddano również analizie metodami termicznymi. W tym celu stosowano techniki DTA i TG z wykorzystaniem urządzenia Netzsch STA449 F3 *Jupiter*. Pomiary zostały wykonane w zakresie temperatur 20–1000 °C z szybkością

two-stage pressing was used, with interstage venting. Due to the low crushing resistance of the waste perlite dust grains, relatively low pressures were applied. The first and second stage pressures were 5 and 10 MPa, respectively. Two types of samples were formed. To determine the basic functional properties of the silicate materials, cylindrical samples with a diameter and height of 25 mm were formed. To measure the thermal conductivity coefficient λ , cylindrical samples with a diameter of 80 mm and a height of no less than 10 mm were formed. The prepared samples were subjected to hydrothermal treatment using steel pressure cylinders, acting as laboratory autoclaves. The hydrothermal treatment conditions for the samples were as follows:

- saturated steam pressure – 1.002 MPa,
- steam temperature – 180 °C,
- total autoclaving time – 9.5 hours [heating: 1.5 h, isothermal heating: 8.0 h, cooling: 6–7 h].

The study used natural quartz sand [QS] from current extraction at a mine operated by a domestic manufacturer of sand-lime products. The chemical composition of quicklime [CL], hydrated lime [HL], and waste perlite dust [WPD] was determined by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy [XRF] using a PANalytical Axions mAX WDXRF spectrometer with a 4 kW Rh lamp. The content of individual components is presented in Tables 1 and 2, respectively.

The phase composition of waste perlite dust [WPD] as well as selected samples of the obtained autoclaved materials with experimental compositions from the first and second stages of the research were determined by X-ray diffraction [XRD] using a Philips X-ray diffractometer [PW 1040 model]. XRD patterns were recorded in the $\text{CuK}\alpha$ reflection angle range of 5–65 ° 2 θ . The test results obtained in this range are presented in Figures 1 and 3, respectively.

Waste perlite dust and silicate materials obtained with its use in Stage I of the research were also analyzed using thermal methods. DTA and TG techniques were used for this purpose using a Netzsch STA 449 F3 *Jupiter* device. Measurements were taken in the temperature range of 20–1000 °C at a heating rate of 10 °C/min in an air atmosphere in corundum crucibles. The measurement results obtained in this range, in the form of corresponding DTA and TG curves, are presented in Figure 2. Thermal analyses of the materials obtained in Stage II of the research were performed using a Bahr STA-503 Thermoanalyse device under static conditions, in an air atmosphere, at a temperature increase rate of 15 °C/min. The obtained test results are presented in Fig. 4.

Selected microstructural elements of the autoclaved materials, both with and without the addition of waste perlite dust, were examined using scanning electron microscopy. A NOVA Nano SEM 200 scanning electron microscope from FEI Company was used for the study. The test samples were carbon-sprayed. The most characteristic microstructural images of the analyzed materials are presented in Fig. 8.

grzania 10°C/min. w atmosferze powietrza w tyglach korundowych. Uzyskane w tym zakresie wyniki pomiarów w postaci odpowiednich zestawień krzywych DTA i TG przedstawia rys. 2. Z kolei analizy metodami termicznymi tworzyw uzyskanych w ramach II etapu badań przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia Bahr STA-503 Thermoanalyse w warunkach statycznych, w atmosferze powietrza, przy szybkości wzrostu temperatury wynoszącej 15°C/min. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rys. 4.

Wybrane elementy mikrostruktury otrzymanych tworzyw autoklawizowanych, zarówno z udziałem, jak i bez udziału odpadowych pyłów perlitowych, badano metodą mikroskopii skaningowej. W przeprowadzonych badaniach wykorzystywano mikroskop skaningowy NOVA Nano SEM 200 firmy FEI Company. Próbkę do badań były napyłane węglem. Najbardziej charakterystyczne obrazy mikrostruktur analizowanych tworzyw przedstawia rys. 8.

W przypadku każdej przygotowanej masy przeznaczonej do otrzymywania danej serii próbek, kontrolowano jej właściwości technologiczne w odniesieniu do wilgotności „w” oraz aktywności „A” (10, 11). Wilgotność mas określano metodą suszenia jako średnią z dwóch próbek analitycznych. Uzyskane wyniki oznaczeń zawiera tablica 4. Aktywność mieszanek surowcowych oznaczano metodą chemiczną, polegającą na miareczkowaniu mianowanym 1M HCl w obecności 1-procentowego roztworu alkoholowego fenoloftaleiny, wodnej zawiesiny próbki masy wielkości około 5 g pobranej w stanie wilgotnym. Ilość kwasu potrzebna do zobojętnienia wodorotlenku wapnia, tj. zaniku różowego zabarwienia zawiesiny, posłużyła do obliczenia procentowej zawartości wapna czynnego [wolne CaO] w suchej masie, a tym samym jej aktywności [tablica 4].

Szczegółowe badania cech fizycznych otrzymanych próbek tworzyw silikatowych:

- wytrzymałość na ściskanie – f_B (27),
- gęstość w stanie suchym równolegle dwoma metodami: normową – $\rho_{n,u}^0$ i ważenia hydrostatycznego – $\rho_{n,u}^1$ (28,29),
- absorpcja wody – c_w (26).

przeprowadzono zgodnie z zakresem zamieszczonym w normie PN-EN 771-2:2004 (26) oraz normach przez nią przywołanych.

Dodatkowo, poza zakresem wspomnianej normy oznaczano porowatość otwartą P_o otrzymanych tworzyw metodą ważenia hydrostatycznego (29) oraz metodą porozymetrii rtęciowej, wykorzystując w tym celu porozymetr Quantachrome Poremaster 60. Pomiar prowadzono zarówno przy niskim ciśnieniu wtłaczanej rtęci w zakresie 0-50 PSI [0–0,35 MPa], jak i w zakresie wysokich ciśnień do wartości 50000 PSI [345 MPa]. W odniesieniu do podanych wartości ciśnień wielkości mierzonych porów mieszczą się w zakresie od około 3 nm do 200 μm . Uzyskane wyniki pomiarów porowatości otwartej omawianych tworzyw przedstawia tablica 4 oraz rys. 5.

W celu poznania charakterystyki uzyskanych tworzyw autoklawizowanych w zakresie właściwości cieplnych, oznaczono współczynnik przewodzenia ciepła λ metodą niestacjonarną tzw.

For each prepared mass intended for obtaining a given series of samples, its technological properties were monitored in terms of moisture content “w” and activity “A” (10,11). The moisture content of the masses was determined by drying as the average of two analytical samples. The obtained results are presented in Table 4. The activity of the raw material mixtures was determined by a chemical method involving the titration of approx. 5 g mass sample, taken in a wet state, in aqueous suspension, with standard 1M HCl in the presence of a 1 % alcoholic solution of phenolphthalein. The amount of acid required to neutralize calcium hydroxide, i.e., to eliminate the pink color of the suspension, was used to calculate the percentage of active lime [free CaO] in the dry mass, and thus its activity [Table 4].

Detailed tests of the physical properties of the obtained silicate material samples:

- compressive strength f_B (27),
- dry density using two methods: standard - $\rho_{n,u}^0$ and hydrostatic weighing - $\rho_{n,u}^1$ (28,29),
- water absorption c_w (26).

were carried out in accordance with the PN-EN 771-2:2004 standard (26) and the standards cited therein.

Additionally, outside the scope of the above-mentioned standard, the open porosity P_o of the obtained materials was determined by hydrostatic weighing (29) and mercury intrusion porosimetry using a Quantachrome Poremaster 60 porosimeter. Measurements were carried out both at low pressure of the injected mercury in the range of 0-50 PSI [0 - 0.35 MPa] and at high pressures up to 50,000 PSI [345 MPa]. In relation to the given pressure values, the sizes of the measured pores range from approximately 3 nm to 200 μm . The obtained results of the open porosity measurements of the discussed materials are presented in Table 4 and Fig. 5.

To determine the thermal characteristics of the obtained autoclaved materials, the thermal conductivity coefficient λ was determined using the non-stationary “hot disk” method. These tests were performed using the ISOMET 2104 thermal conductivity tester [Applied Precision Inc.]. The test results are presented in Table 4 and Fig. 10.

3. Results

The results of tests on the properties of the obtained materials are presented in Table 4.

Analyzing the data in Table 4, it is clear that the performance of the obtained silicate materials is closely correlated with their porosity, which changes significantly due to the introduction of waste perlite dust into the raw material compositions. This relationship is shown in Fig. 2.

Fig. 3 shows the thermal curves [DTA and TG] of perlite-lime samples with different CaO/SiO₂ ratios. The curves exhibit similar patterns, as the few visible effects occur within the same tempera-

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI TWORZYW SILIKATOWYCH

PROPERTIES OF AUTOCLAVED PERLITE-LIME MATERIALS

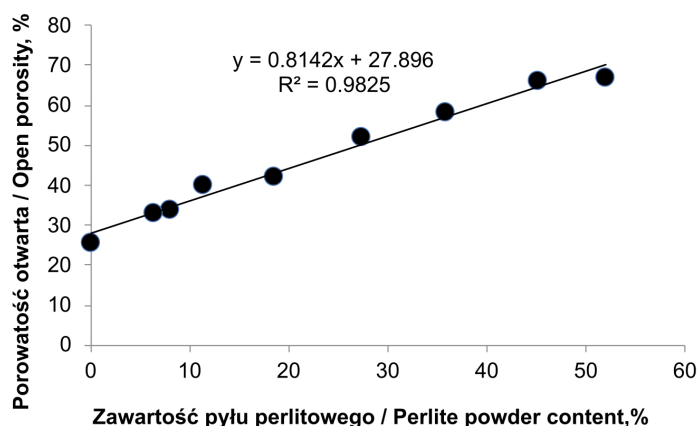
Symbol próbki / Sample	Właściwości technologiczne Technological properties		Właściwości użytkowe tworzyw / Functional properties of materials				
	w, %	A, %	$\rho_{n,u}^0 // \rho_{n,u}^1$, g/cm ³	f_B , MPa	c_w , %	P_o , %	λ , W/mK
I etap badań / Stage I of research							
RM-0	4.4	7.7	1.784//1.821	35.4	13.5	24.4	0.900 ±0.064
WPD-8	41.8	4.6	0.608//0.627	5.9	108.5	68.0	0.122±0.038
WPD-12	42.4	6.9	0.619//0.627	9.6	107.9	67.6	0.111±0.005
II etap badań / Stage II of research							
RM-1	68.7	7.1	0.648//0.632	6.5	106.3	67.0	0.105±0,015
WPD-25	55.3	4.9	0.657//0.666	7.2	99.3	66.1	0.118±0,024
WPD-75	43.7	5.9	0.877//0.894	13.7	64.7	58.0	0.134±0,031
WPD-150	36.6	7.0	1.045//1.065	15.2	49.9	52.1	0.172±0,013
WPD-300	22.5	6.9	1.331//1.378	16.9	30.5	42.0	0.246±0,022
WPD-600	15.8	5.7	1.502//1.524	17.2	26.2	39.9	0.560±0,031
WPD-900	7.4	13.6	1.605//1.639	19.2	20.7	33.9	0.745±0,026
WPD-1200	6.7	10.4	1.648//1.655	23.1	19.9	32.9	0.795±0,054
RM-2	5.5	5.6	1.717//1.782	33.6	14.0	25.5	0.819±0,048

„gorącego dysku”. Badania te przeprowadzono przy użyciu aparatu do wyznaczania współczynnika przewodzenia ciepła ISOMET 2104 [Applied Precision Inc.]. Uzyskane w tym zakresie rezultaty badań przedstawia tablica 4 oraz rys. 10.

3. Wyniki badań

Wyniki oznaczeń właściwości uzyskanych tworzyw przedstawia tablica 4.

Analizując dane zawarte w tablicy 4 należy stwierdzić jednoznacznie, że wszystkie cechy użytkowe uzyskanych tworzyw silikatowych pozostają w ścisłej korelacji z ich porowatością, która zmienia się wyraźnie wskutek wprowadzania do zestawów surowcowych odpadowego pyłu perlitowego. Zależność tą pokazano na rys. 2.



Rys. 2. Porowatość otwarta tworzyw autoklawizowanych II etapu badań w zależności od zawartości w nich odpadowego pyłu perlitowego.

Fig. 2. Open porosity of the second stage research autoclaved materials depending on the content of waste perlite dust in them.

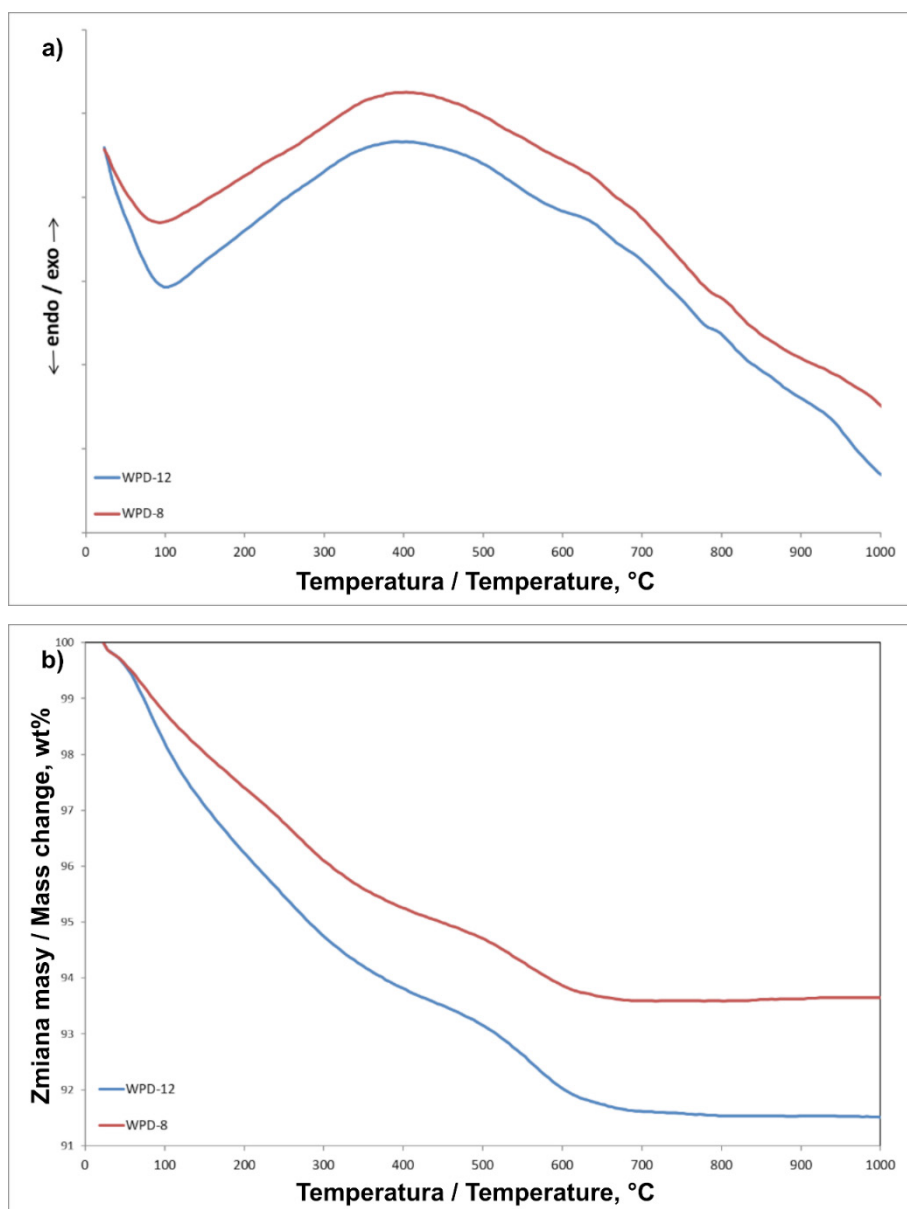
ture ranges. This indicates that no significant qualitative changes occur in the tested samples. However, quantitative changes can be observed. These changes particularly concern the mass loss of the samples recorded in the TG curves. These curves indicate that in the temperature range of 20-650 °C, a continuous, but varying, decrease in mass occurs. On the other hand, in the temperature range of 650-1000 °C, no further mass loss occurs. As a consequence, the tested samples show different mass losses, which at the final heating temperature of 1000°C are 6.4 % for the WPD-8 sample [$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.09$], while for the WPD-12 sample [$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.17$], 8.5 %, respectively.

As with the thermal curves [Fig. 3], the X-ray diffraction patterns shown in Fig. 4 also show a similar pattern. This observation is confirmed by the fact that the analyzed materials have, if not the same, then certainly very similar phase compositions. However, the fundamental characteristic of these X-ray diffraction patterns is the lack of distinct diffraction lines, which indicates that the materials in question are composed primarily of non-crystalline phases, including the resulting synthesis products.

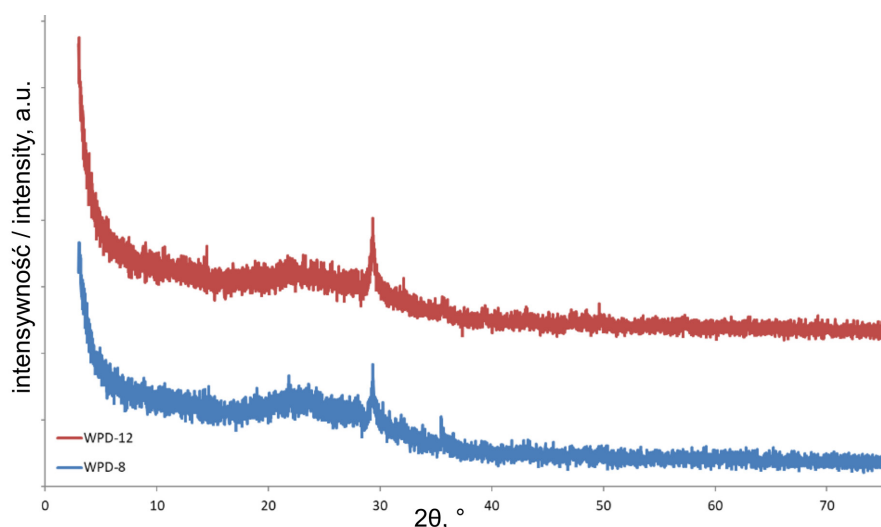
The thermal curves presented in Fig. 5 refer to three types of autoclaved materials obtained from mixtures with different raw material compositions. This is reflected in the curves, which indicates the different nature of the materials discussed. Analyzing the DTA curves (Fig. 5a), different nature of the curve for the RM-1 sample [lime-perlite material] can be observed compared to the curves recorded for sample RM-2 [traditional lime-sand material] and sample WPD-300 [experimental lime-sand-perlite material]. This means that the endothermic and exothermic effects visible in the curve for sample RM-1 are not reflected in the curves for samples RM-2 and WPD-300, and vice versa.

Rys. 3 przedstawia krzywe termiczne [DTA i TG] próbek tworzyw wapienno-perlitowych o różnych stosunkach CaO/SiO_2 . Krzywe wykazują podobny przebieg, gdyż widoczne na nich nieliczne efekty występują w tych samych zakresach temperatur. Oznacza to, że w badanych próbkach nie zachodzą istotne zmiany jakościowe. Natomiast można zaobserwować zmiany ilościowe. W szczególności dotyczą one ubytku masy próbek zarejestrowanych na krzywych TG. Z przebiegu tych krzywych wynika, że w zakresie temperatur 20-650°C notuje się ciągly, lecz zachodzący z różną intensywnością, spadek mas próbek. Z kolei w zakresie temperatur 650-1000°C dalsze ubytki ich mas już nie następują. W konsekwencji badane próbki wykazują różne ubytki mas, które w końcowej temperaturze ogrzewania 1000°C wynoszą dla próbki WPD-8 [$\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,09$] 6,4%, natomiast dla próbki WPD-12 [$\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,17$], odpowiednio 8,5%.

Podobnie jak w przypadku krzywych termicznych [rys. 3], również rentgenogramy widoczne na rys. 4 wykazują podobny przebieg. Spostrzeżenie to potwierdza fakt, że analizowane tworzywa odznaczają się, jeśli nie takim samym, to z pewnością bardzo zbliżonym składem fazowym. Jednak podstawową cechą charakterystyczną dla tych rentgenogramów jest brak wyraźnych linii dyfrakcyjnych co oznacza, że omawiane tworzywa są zbudowane przede wszystkim z faz niekryształicznych, wliczając w to również tworzące się produkty syntezy.

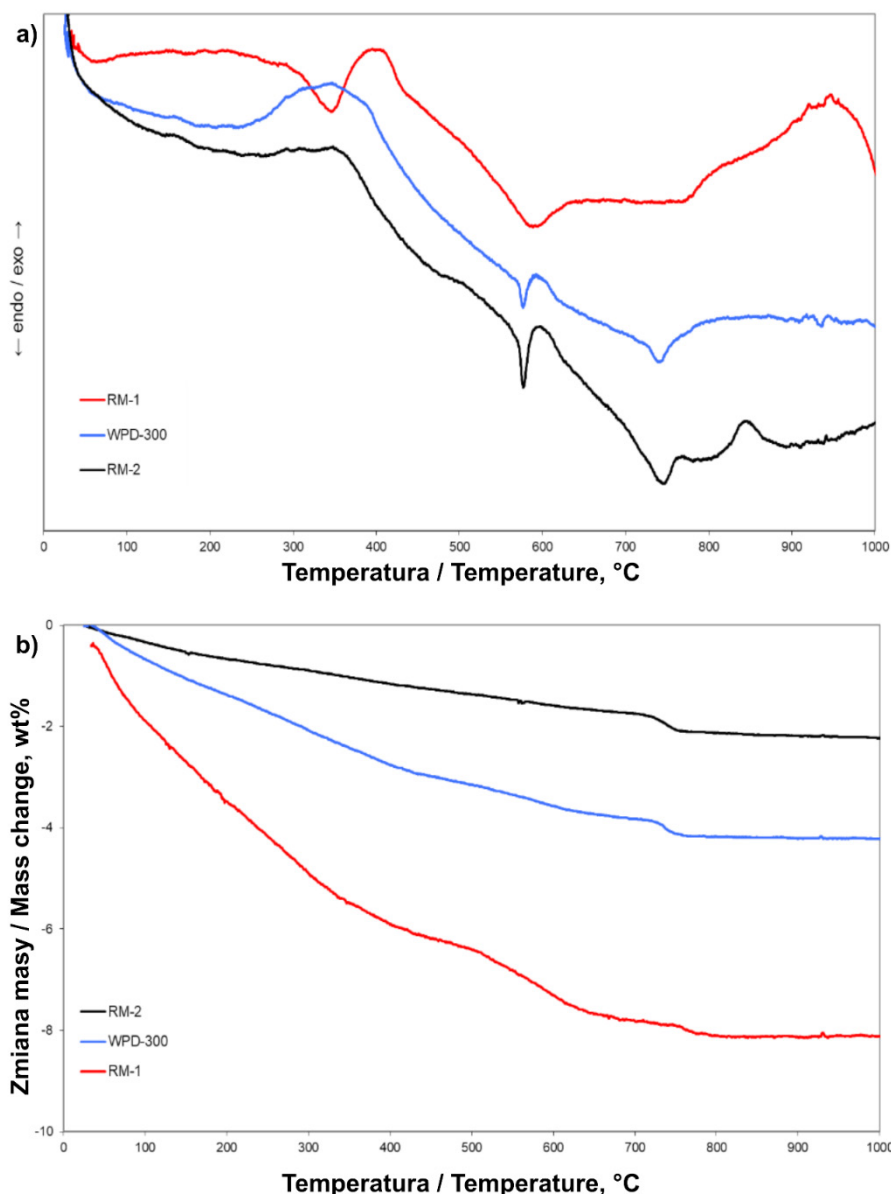


Rys. 3. Krzywe termiczne wybranych tworzyw wapienno-perlitowych: a) krzywe DTA, b) krzywe TG.
Fig. 3. Thermal curves of selected autoclaved pearlite-lime materials: a) DTA curves, b) TG curves.



Rys. 4. Rentgenogramy wybranych autoklawizowanych tworzyw wapienno-perlitowych.
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of selected autoclaved pearlite-lime materials.

However, it is worth noting, that these effects are not accompanied by abrupt mass changes, as evidenced by the TG curves. The TG curves confirm a continuous, albeit varied, mass loss of individual samples throughout their heating range. At the final heating temperature [1000 °C], the RM-2 sample's mass loss is the smallest [approx. 2.0 %], average for the WPD-300 sample [around 4 %], and the largest, approx. 8 %, for the RM-1 sample. This suggests that such a significant increase in mass loss of the samples recorded during heating of the analyzed autoclaved materials is related to the presence, and particularly the amount, of waste perlite dust. The increased mass loss during the TG test in the samples containing perlite indicates a higher content of bound water in the material, and therefore a



Rys. 5. Krzywe termiczne wybranych tworzyw autoklawizowanych: a) krzywe DTA, b) krzywe TG.

Fig. 5. Thermal curves of selected autoclaved materials: a) DTA curves, b) TG curves.

Krzywe termiczne przedstawione na rys. 5 dotyczą trzech rodzajów tworzyw autoklawizowanych, otrzymanych z mieszanin o różnych składach surowcowych. Znajduje to swoje odzwierciedlenie w przebiegu tych krzywych, co świadczy o różnym charakterze omawianych tworzyw. Analizując przebieg krzywych DTA (rys. 5a) można zauważyć odmienny charakter krzywej odnoszącej się do próbki RM-1 [tworzywo wapienno-perlitowe], w stosunku do krzywych zarejestrowanych dla próbki RM-2 [tradycyjne tworzywo wapienno-piaskowe] i próbki WPD-300 [eksperymentalne tworzywo wapienno-piaskowo-perlitowe]. Oznacza to, że widoczne na krzywej próbki RM-1 efekty endo- i egzotermiczne nie znajdują swoich odpowiedników na krzywych próbek RM-2 oraz WPD-300 i odwrotnie.

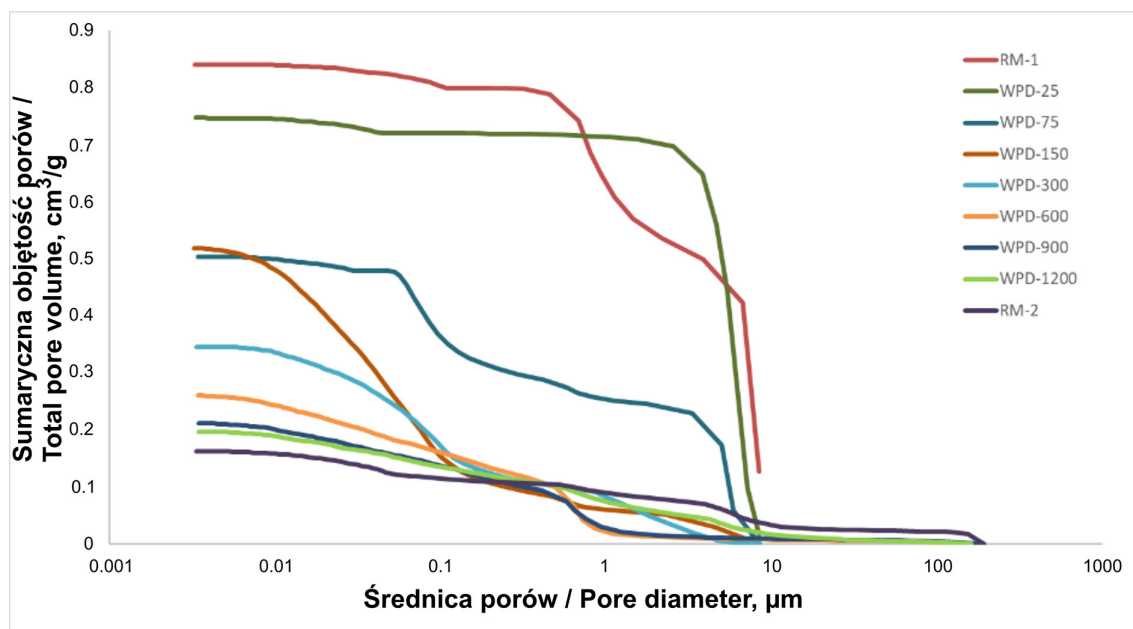
Warto jednak zauważyć, że efektem tym nie towarzyszą skokowe zmiany masy, co wynika z przebiegu krzywych TG. Krzywe TG potwierdzają ciągły, aczkolwiek zróżnicowany ubytek mas poszczególnych próbek w całym zakresie ich ogrzewania. W końcowej

higher degree of reaction of the batch and, consequently, a greater amount of products formed, compared to the material obtained from quartz sand.

Fig. 6 shows the pore size distribution curves recorded for the obtained silicate materials. Analyzing the overall curves, it is possible to see a clear relationship between the open porosity of the obtained autoclaved materials and their raw material composition. This porosity decreases significantly with decreasing perlite dust content and simultaneously increases with higher quartz sand content in the raw material composition. This relationship is well illustrated in Figure 2, which shows that it is linear [regression coefficient $R^2 = 0.983$] across the entire tested range of waste perlite dust content in the raw material mixtures. This regularity has significant practical significance, as it enables the production of silicate materials with the desired porosity, and consequently, other functional characteristics. Analyzing the data in Fig. 6, the highest porosity was observed for the lime-perlite material [sample RM-1] obtained without quartz sand. The lowest porosity was observed in the lime-perlite material [sample RM-2] obtained from a raw material set containing no WPD. Intermediate porosity values were observed in the materials obtained from mixes containing both quartz sand and WPD, which were present in varying quantitative proportions. In particular, the course of these curves clearly shows a successive decrease in the open porosity of the tested materials along with a decrease in the share of perlite

dust and a simultaneous increase in the content of quartz sand in the raw material compositions.

It is also worth noting that, in addition to quantitative changes in the overall open porosity of the materials, qualitative changes in the pore structure were also observed. In the context of pore structure, it is worth noting that the silicate materials discussed are generally classified into two categories of pores. The first category concerns gel pores [0.5 – 10 nm] associated with the presence of gel synthesis products [calcium silicate hydrates – C-S-H phase]. The second category includes capillary pores [10 nm – 50 µm], which are primarily derived from the shape and size of the aggregate and microaggregate grains, as well as the sample forming method used, i.e., pressing. Generally, a change in porosity is observed for all the materials discussed, with pore sizes ranging from 0.005 to 10 µm. In the case of materials containing a relatively low content of quartz sand [samples WPD-75 and WPD-150], a two-stage, abrupt change in porosity is observed. The first in the pore size



Rys. 6. Porowatość otwarta tworzyw silikatowych otrzymanych w ramach II etapu badań.

Fig. 6. Open porosity of silicate materials obtained in the second stage of research.

temperaturze ogrzewania [1000°C] ubytek masy próbki RM-2 jest najmniejszy [wynosi ok. 2,0%], średni dla próbki WPD-300 [w granicach 4%] i największy, bo wynoszący około 8%, dla próbki RM-1. Wynika z tego, że tak wyraźny wzrost ubytku mas próbek rejestrowany podczas ogrzewania analizowanych tworzyw autoklawizowanych jest związany z obecnością, a w szczególności z ilością odpadowego pyłu perlitowego. Zwiększenie ubytku masy w trakcie badania TG w przypadku próbek z perlitem świadczy o większej zawartości wody związanej w materiale, a co za tym idzie wyższym stopniu przereagowania zestawu i tym samym większą ilością powstających produktów, w porównaniu z tworzywem otrzymanym z piasku kwarcowego.

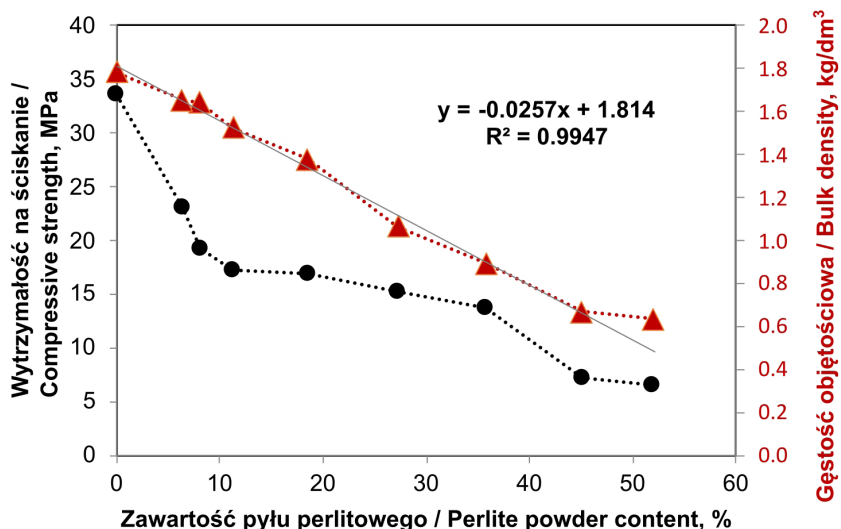
Na rys. 6 pokazano krzywe zarejestrowane w trakcie badania porowatości uzyskanych tworzyw silikatowych metodą porozymetrii rтсiowej. Analizując zbiorcze zestawienie krzywych można zauważyć wyraźnie ścisłą zależność porowatości otwartej otrzymanych tworzyw autoklawizowanych, od ich składu surowcowego. Porowatość ta wyraźnie maleje wraz z malejącym udziałem pyłu perlitowego i jednocześnie zwiększa się wraz ze wzrostem udziału piasku kwarcowego w zestawie surowcowym. Zależność tą dobrze ilustruje rys. 2, z którego wynika, że ma ona charakter liniowy [współczynnik regresji $R^2 = 0,983$] w całym badanym zakresie udziałów odpadowego pyłu perlitowego w mieszaninach surowcowych. Prawdliwość ta ma duże znaczenie praktyczne, gdyż umożliwia otrzymywanie tworzyw silikatowych o pożądaney porowatości, a co za tym idzie, również innych ich cech użytkowych.

Analizując dane z rys. 6 największą porowatością odznacza się tworzywo wapienno-perlitowe [próbka RM-1] otrzymane bez udziału piasku kwarcowego. Z kolei najmniejszą porowatością tworzywo wapienno-piaskowe [próbka RM-2] uzyskane z zestawu surowcowego niezawierającego odpadowego pyłu perlitowego. Pośrednie wartości porowatości wykazują tworzywa otrzymane z mas zawierających jednocześnie piasek kwarcowy i odpadowy

range of 0.05 – 0.1 μm and the second in the range of 5 – 10 μm . However, for materials containing no quartz sand [sample RM-1] or with a small amount of it [sample WPD-25], a single-stage abrupt change in porosity is observed in the pore size range of 5 – 10 μm .

Of course, a natural consequence of the changes in porosity described above in the discussed autoclaved materials is its clear impact on all their functional properties. Figure 7, as an example, shows the density and strength of the materials as a function of the perlite dust content.

The microstructure images presented in Fig. 8 represent the three types of materials mentioned above. Detailed analysis of these images reveals differences in the individual elements of their microstructures. In the case of traditional sand-lime materials [samples: RM-0 and RM-2], the synthesis products that bind the quartz sand grains together are clearly visible. The morphological characteristics of these products suggest that it is a fibrous C-S-H phase. However, in the case of lime-perlite materials [samples: RM-1, WPD-8, and WPD-12], the corresponding microstructure images are atypical for traditional autoclaved materials. This is particularly true for the morphology of visible grains, which is likely related to the specific grain structure of perlite dust. The microstructure images of lime-sand-perlite materials [samples: WPD-75, WPD-300, WPD-600, and WPD-1200] are also quite unusual for autoclaved materials. These images are closer to the microstructure of lime-perlite materials than to traditional sand-lime materials. However, this may be related to the relatively high volume fraction of perlite dust compared to quartz sand in these materials, and therefore their higher alkali content. In the studied reagent system, alkalis play an important role. Acting as a chemical activator, they lead to a higher degree of reaction in the system and, consequently, to the formation of more synthesis products, usually in the form of an amorphous C-S-H phase. At the same time, they block the transformation of these phases into crystalline



Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie i gęstość objętościowa tworzyw autoklawizowanych otrzymanych w II etapie badań w zależności od zawartości pyłu perlitowego.

Fig. 7. Compressive strength and bulk density of autoclaved materials obtained in the second stage of testing depending on the content of perlite dust.

pył perlitowy, które występowały w nich względem siebie w różnych proporcjach ilościowych. To w szczególności z przebiegu tych krzywych wyraźnie widać sukcesywne zmniejszanie się porowatości otwartej badanych tworzyw wraz ze zmniejszaniem się udziału pyłu perlitowego i jednoczesnym wzrostem piasku kwarcowego w zestawach surowcowych.

Warto również zauważyć, że oprócz zmian ilościowych w odniesieniu do ogólnej porowatości otwartej tworzyw, zaobserwowano również zmiany jakościowe odnoszące się do struktury porów. W kontekście struktury porów warto zaznaczyć, że w przypadku omawianych tworzyw silikatowych występują zasadniczo dwie kategorie porów. Pierwsza z nich dotyczy porów żelowych [0,5–10 nm] związanych z obecnością żelowych produktów syntezy [uwodnione krzemiany wapnia – faza C-S-H]. Z kolei do drugiej kategorii należy zaliczyć pory kapilarne [10 nm – 50 µm], które w szczególności są pochodną kształtu i wielkości ziaren kruszywa i mikrokruszywa oraz zastosowanego sposobu formowania próbek, jakim było prasowanie. Zasadniczo notuje się zmianę porowatości wszystkich omawianych tworzyw w zakresie wielkości porów w granicach 0,005–10 µm. Przy czym w przypadku tworzyw zawierających relatywnie małą zawartość piasku kwarcowego [próbki WPD-75 i WPD-150] obserwuje się dwustopniową, skokową zmianę porowatości. Pierwszą w zakresie wielkości porów 0,05–0,1 µm i drugą w zakresie 5–10 µm. Natomiast w odniesieniu do tworzyw niezawierających piasku kwarcowego [próbka RM-1] lub z niewielkim jego udziałem [próbka WPD-25], notuje się jednostopniową skokową zmianę porowatości w zakresie wielkości porów 5–10 µm.

Oczywiście naturalną konsekwencją opisanych powyżej zmian porowatości omawianych tworzyw autoklawizowanych, jest wyraźny jej wpływ na wszystkie ich cechy użytkowe. Na rys. 7 jako przykład pokazano zależność gęstości i wytrzymałości tworzyw od zawartości pyłu perlitowego.

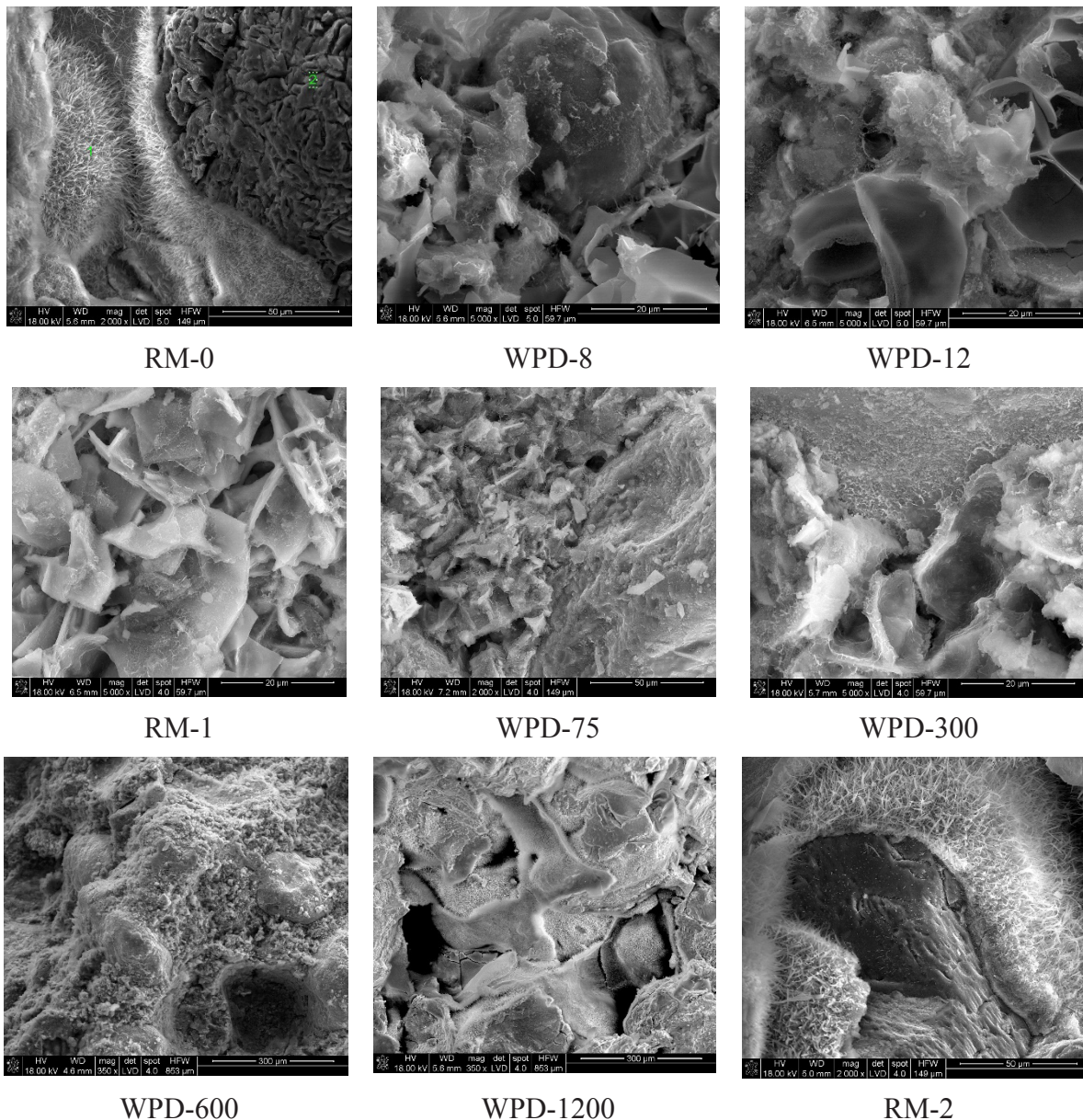
products, particularly tobermorite and/or xonotlite. Furthermore, they influence the morphology of these synthesis products.

4. Discussion

Considering the overall research results presented in this paper, it should be concluded that the initial assumptions proved to be correct. By replacing quartz sand with perlite dust, a silicate material can be obtained [Stage I of the research], which exhibits thermal insulation properties similar to aerated concrete [Table 4]. However, the resulting lime-perlite material cannot be classified as a structural wall element. Therefore, although WPD can be a substitute for quartz sand due to its chemical [Table 1] and mineral composition [Fig. 1], due to the requirement for these materials to possess structural properties, its complete elimination from the raw material mix is not possible.

This assumption is confirmed by the lime-sand-perlite materials obtained in Stage II of the research. These materials obtained from raw material sets with variable ratios of quartz sand to WPD have worse thermal properties in relation to the materials obtained in the first stage of research [Table 4], but are characterized by significantly better compressive strength [Fig. 9].

Analyzing the data presented in Fig. 9, it can be clearly observed that the compressive strength of the analyzed silicate materials varies nonlinearly depending on the content of WPD. The determined regression curves indicate that three categories of materials can be distinguished. The first category comprises materials containing a small percentage of waste perlite dust, ranging from 0–8.1 %. These materials are characterized by the highest strengths, with values ranging from 19.2–35.6 MPa. This allows them to be classified as construction materials. Strength varies almost linearly, as confirmed by the determined regression curve [regression coefficient $R^2 = 0.972$]. It is worth noting that these materials contain the highest percentage of quartz sand aggregate. The silicate matrix of this materials category, obtained using a quartz sand matrix, provides them with favorable strength properties. The second category comprises materials obtained with a WPD content of 11.3–35.8 %, which exhibit average compressive strength values ranging from 13.7–17.2 MPa. Within the given range of WPD content in autoclaved materials, their strength also varies linearly. This is confirmed by the determined regression curve with a regression coefficient R^2 of 0.957. The third category comprises autoclaved materials obtained with the highest WPD content, ranging from 45.1–51.9 %. These materials exhibit the lowest compressive strength, ranging from 6.5–7.2 MPa. Unlike the first category of materials, the matrix of this materials category is based on a matrix consisting almost exclusively of microaggregate in the form of WPD, which, as already mentioned, is incapable of carrying high compressive loads. Therefore, the following direction of changes in this functional feature of silicate materials obtained in the sec-



Rys. 8. Mikrostruktura analizowanych tworzyw silikatowych.

Fig. 8. Microstructure of the tested silicate materials.

Obrazy mikrostruktur przedstawione na rys. 8 konsekwentnie dotyczą trzech wyżej wymienionych rodzajów tworzyw. Szczegółowa analiza tych obrazów ujawnia występujące różnice w poszczególnych elementach ich mikrostruktur. W przypadku tradycyjnych tworzyw wapienno-piaskowych [próbki: RM-0 i RM-2] wyraźnie widać produkty syntezy spajające ze sobą ziarna piasku kwarcowego. Cechy morfologiczne tych produktów pozwalają przypuszczać, że jest to włóknista faza C-S-H. Natomiast w przypadku tworzyw wapienno-perlitowych [próbki: RM-1, WPD-8 i WPD-12], odpowiadające im obrazy mikrostruktur są nietypowe dla tradycyjnych tworzyw autoklawizowanych. W szczególności dotyczy to morfologii widocznych cząstek, co prawdopodobnie ma związek ze specyficzną budową ziaren pyłu perlitowego. Również dość nietypowo jak na tworzywa autoklawizowane, przedstawiają się obrazy mikrostruktur tworzyw wapienno-piaskowo-perlitowych [próbki: WPD-75, WPD-300, WPD-600 i WPD-1200]. Obrazy te są bliższe mikrostrukturze tworzyw wapienno-perlitowych, niż

ond stage of research occurs: with the WPD content decrease in their composition in favor of quartz sand, both the strength of these materials and their bulk density increase [Fig. 7]. Changes in these properties are well correlated with changes in the porosity of the analyzed materials. It is the porosity of the materials [Figs. 6 and 7 and Table 4], which decreases with increasing quartz sand content, that is the key factor determining all other properties of the analyzed materials.

This regularity is also well-supported by the results of tests on the thermal properties of the silicate materials discussed. The characteristics of the materials in this properties range are presented in the results on the thermal conductivity coefficient λ tests, illustrated in Fig. 10.

Analyzing the data presented in Fig. 10, it can be concluded that the factor determining the value of the thermal conductivity coefficient λ of the silicate materials discussed is the presence of

tradycyjnych tworzyw wapienno-piaskowych. Może to mieć jednak związek z relatywnie wysokim w przypadku tych tworzyw udziałem objętościowym pyłu perlitowego w stosunku do piasku kwarcowego, a tym samym większą w nich zawartością alkaliów. W badanym układzie reagentów alkalia odgrywają ważną rolę. Pełniąc funkcję aktywatora chemicznego, prowadzą do większego stopnia przereagowania tegoż układu, a w konsekwencji do powstawania większej ilości produktów syntezy, zwykle w postaci amorficznej fazy C-S-H. Jednocześnie blokują przekształcanie się tych faz w produkty krystaliczne, zwłaszcza tobermoryt i/lub ksonotlit. Ponadto wpływają na zmianę morfologii tychże produktów syntezy.

4. Dyskusja wyników

Biorąc pod uwagę całokształt uzyskanych wyników badań prezentowanych w niniejszej pracy należy stwierdzić, że przyjęte na wstępie założenia okazały się słuszne. Poprzez zastąpienie piasku kwarcowego pyłem perlitowym można uzyskać tworzywo silikatowe [I etap badań], które odznacza się właściwościami termoizolacyjnymi, zbliżonymi do betonu komórkowego [tablica 4]. Jednak uzyskane w ten sposób tworzywo wapienno-perlitowe nie może być zakwalifikowane do grupy konstrukcyjnych elementów ściennych. Zatem pomimo faktu, że odpadowy pył perlitowy ze względu na skład chemiczny [tablica 1] oraz mineralny [rys. 1] może być substytutem piasku kwarcowego, to jednak ze względu na wymóg posiadania przez te tworzywa cech konstrukcyjnych, nie jest możliwa całkowita jego eliminacja z zestawu surowcowego. Potwierdzeniem tego założenia są tworzywa wapienno-piaskowo-perlitowe otrzymane w II etapie badań. Tworzywa te otrzymane z zestawów surowcowych o zmiennych stosunkach piasku kwarcowego do odpadowego pyłu perlitowego posiadają wprawdzie gorsze właściwości cieplne w odniesieniu do tworzyw otrzymanych w I etapie badań [tablica 4], lecz odznaczają się wyraźnie lepszą wytrzymałością na ściskanie [rys. 9].

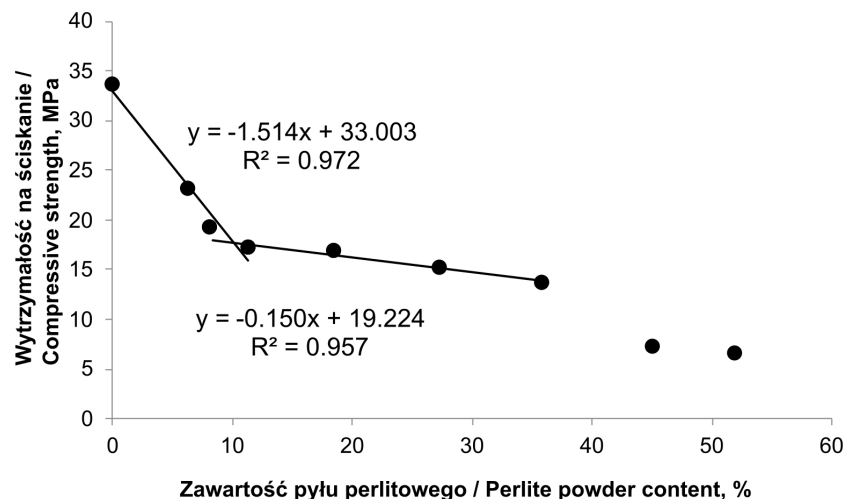
Analizując dane przedstawione na rys. 9 można zauważyć, że wytrzymałość na ściskanie analizowanych tworzyw silikatowych w zależności od zawartości w nich odpadowego pyłu perlitowego, wyraźnie zmienia się w sposób nieliniowy. Z wyznaczonych krzywych regresji wynika, że można wyróżnić trzy kategorie tworzyw. Pierwszą kategorią są tworzywa zawierające w swym składzie niewielki udział odpadowego pyłu perlitowego w zakresie 0–8,1 %. Tworzywa te charakteryzują się największymi wytrzymałościami, wartości których mieszczą się w granicach 19,2–33,6 MPa. Pozwala to klasyfikować te tworzywa do materiałów konstrukcyjnych. Wytrzymałość zmienia się niemalże w sposób liniowy, co potwierdza wyznaczona krzywa regresji [współczynnik regresji $R^2=0,972$]. Warto zaznaczyć, że tworzywa te zawierają najwyższy udział kruszywa w postaci piasku kwarcowego. Matryca silikatowa tej kategorii tworzyw otrzymana w oparciu o piasek kwarcowego, zapewnia im korzystne cechy wytrzymałościowe. Drugą kategorię stanowią tworzywa otrzymane z zawartością odpadowego pyłu perlitowego w granicach 11,3–35,8 %, które wykazują średnie wartości wytrzymałości na ściskanie, mieszczące

WPD w ich kompozycji. Ten współczynnik stopniowo maleje z zwiększającą się zawartością pyłu perlitowego w tych materiałach. Jednak, warto zauważyć, że zmiany w tym parametrze nie są liniowe w całym badanym zakresie zawartości pyłu perlitowego, ale tylko w wąskich przedziałach. Dwa takie zakresy można wyróżnić: 6,3–18,5 % zakres i 27,3–51,9 % zakres, dla których wyznaczone krzywe regresji są liniami prostymi, a współczynniki R^2 wynoszą 0,995 i 0,890, odpowiednio. Warto zauważyć, że dla pierwszego z podanych zakresów zawartości pyłu perlitowego w materiałach silikatowych, obserwuje się większą zmianę wartości parametru λ [z 0,795 W/mK do 0,246 W/mK] niż dla drugiego zakresu, dla którego współczynnik λ maleje z 0,172 W/(m·K) do 0,105 W/(m·K). Dlatego, ze względu na zmiany w wartości współczynnika przewodności cieplnej λ , analizowane materiały można podzielić na dwa typy. Pierwszy typ charakteryzują stosunkowo wysokie wartości współczynnika λ [zakres 0,246–0,795 W/(m·K)], które, połączone z ich właściwościami wytrzymałościowymi, pozwalają na ich klasyfikację przede wszystkim jako materiałów budowlanych, a w mniejszym stopniu jako materiałów izolacyjnych. Drugi typ obejmuje materiały o stosunkowo niskich wartościach współczynnika λ [zakres 0,105–0,172 W/(m·K)], a w związku z ich właściwościami wytrzymałościowymi mogą być częściowo sklasyfikowane jako materiały izolacyjne i budowlane [z uwzględnieniem materiałów izolacyjnych].

Prezentowane zależności potwierdzają powszechnie przyjęte poglądy, że nie ma materiałów, które łączyłyby dobre właściwości termoizolacyjne z tym samym czasie bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi. Jednak, na podstawie uzyskanych wyników badań, można stwierdzić, że istnieje możliwość znalezienia kompromisu: przy akceptowalnym zmniejszeniu właściwości wytrzymałościowych do poziomu charakterystycznego dla materiałów budowlanych, te materiały będą w tym samym czasie charakteryzowane przez bardzo dobre właściwości termoizolacyjne. Dlatego, w przypadku analizowanych materiałów silikatowych, jest możliwe osiągnięcie poprawy ich właściwości termicznych poprzez zmniejszenie współczynnika przewodności cieplnej λ . Jest to warunkowane jednoczesnym użyciem kwarcowego piasku [w odpowiednich proporcjach], który pełni rolę tradycyjnego wypełniacza odpowiedzialnego za wytrzymałość materiałów, oraz mikroagregatu w postaci pyłu perlitowego, który w zasadzie determinuje ich właściwości termiczne w procesie produkcji.

Uzyskane wyniki badań potwierdzają założenie, że na podstawie wybranych kompozycji surowców [Tabela 1], jest możliwe uzyskanie autoklawizowanych produktów, które będą spełniały wymagania dla materiałów budowlanych [$R_c > 5$ MPa i $\lambda > 0,70$ W/mK], materiałów izolacyjnych [$\lambda = 0,35–0,70$ W/mK i $R_c = 3–5$ MPa], lub materiałów izolacyjnych [$\lambda < 0,175$ W/mK i $R_c < 3$ MPa] (13). Dlatego, w opinii autorów, proponowane rozwiązanie technologiczne może być interesujące dla przyszłych użytkowników budynków mieszkalnych, których ściany mogłyby być wykonane z takich materiałów budowlanych. Jest to oczywiście związane z aktualną wartością U dla ścian zewnętrznych budynków mieszkalnych. Wśród wielu czynników, które znacząco wpływają na wartość U, wartość współczynnika przewodności cieplnej λ materiału budowlanego jest decydująca. Dlatego, dla manu-

się w granicach 13,7–17,2 MPa. Dla podanego zakresu zmienności udziałów odpadowego pyłu perlitowego w tworzywach autoklawizowanych, ich wytrzymałość zmienia się również w sposób liniowy. Potwierdza to wyznaczona krzywa regresji ze współczynnikiem regresji R^2 na poziomie 0,957. Natomiast trzecią kategorię stanowią tworzywa autoklawizowane otrzymane z najwyższymi zawartościami odpadowego pyłu perlitowego, mieszczącymi się w granicach 45,1–51,9%. Tworzywa te mają najmniejszą wytrzymałość na ściskanie, w granicach 6,5–7,2 MPa. W przeciwieństwie do tworzyw pierwszej kategorii, matryca tej kategorii tworzyw oparta jest na osnowie składającej się niemalże wyłącznie z mikrokruszywa w postaci odpadowego pyłu perlitowego, które jak już zaznaczono wcześniej jest niezdolne do przenoszenia dużych obciążeń ściskających.



Rys. 9. Wytrzymałość na ściskanie tworzyw silikatowych w zależności od zawartości w nich odpadowego pyłu perlitowego.

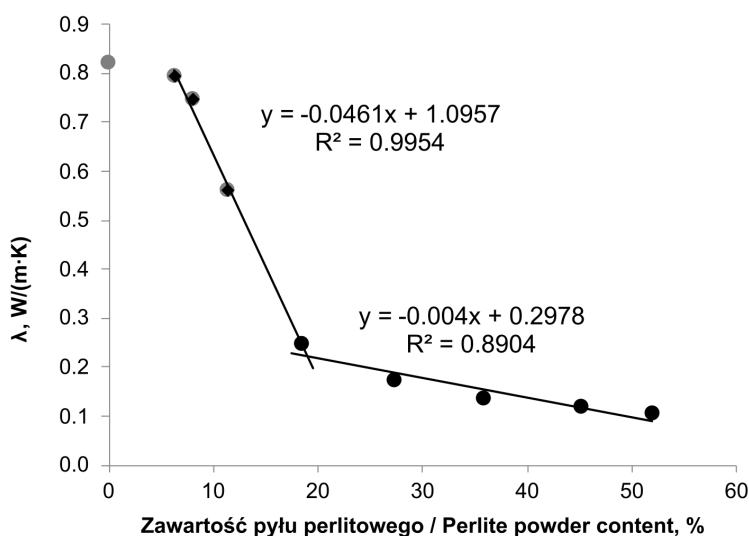
Fig. 9. Compressive strength of silicate materials depending on their content of WPD.

Zatem występuje następujący kierunek zmian tej cechy użytkowej tworzyw silikatowych otrzymanych w II etapie badań: wraz ze zmniejszaniem się w ich składzie zawartości odpadowego pyłu perlitowego na korzyść piasku kwarcowego, zwiększa się zarówno wytrzymałość tych tworzyw, jak i ich gęstość objętościowa [rys. 7]. Zmiany tych właściwości są dobrze skorelowane ze zmianami porowatości analizowanych tworzyw. To właśnie porowatość tworzyw [rys. 6 i 7 oraz tablica 4], która maleje wraz ze zwiększaniem udziału piasku kwarcowego w masie, jest kluczowym czynnikiem determinującym wszystkie pozostałe właściwości analizowanych tworzyw.

Dobrym potwierdzeniem tej prawidłowości są również wyniki badań właściwości cieplnych omawianych tworzyw silikatowych. Charakterystykę tworzyw w tym zakresie *właściwości* przedstawiają wyniki badań współczynnika przewodzenia ciepła λ zobrazowane na rys. 10.

Analizując dane zamieszczone na rys. 10 można stwierdzić, że czynnikiem determinującym wartość współczynnika przewodzenia ciepła λ omawianych tworzyw silikatowych jest obecność w ich składzie odpadowego pyłu perlitowego. Wielkość tego współczynnika sukcesywnie ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem udziału pyłu perlitowego w tych tworzywach. Warto jednak zaznaczyć, że zmiany tego parametru nie mają charakteru liniowego w całym badanym zakresie zawartości pyłu perlitowego, a jedynie w węższych zakresach. Można wyróżnić dwa takie zakresy, a mianowicie zakres 6,3–18,5% oraz zakres 27,3–51,9%, dla których wyznaczone krzywe regresji są liniami prostymi, a współczynniki regresji R^2 przyjmują wartości odpowiednio 0,995 i 0,890. Warto zaznaczyć, że dla pierwszego z podanych zakresów zawartości pyłu perlitowego w tworzywach silikatowych obserwuje się wyższy stopień spadku wartości parametru λ [z wartości 0,795 w/mK do wartości 0,246 w/mK], niż z drugim zakresie, dla którego wartość współczynnika λ zmniejsza się odpowiednio

facturers of lime-sand products typically made with traditional raw materials, i.e., natural quartz sand and quicklime, which exhibit one of the highest thermal conductivity coefficients λ of all currently used wall materials, the proposed technological solution may be very attractive. In the authors' opinion, an additional reason for the proposed technological solution is its ease of implementation into industrial practice. It does not require major changes to currently constructed and operated technological lines, and the fundamental technological problem of achieving the required degree of starting raw materials homogeneity with significantly different bulk densities can be easily solved. According to patent (16), achieving the proper homogeneity of the quartz sand and hydrated lime with perlite dust mixture requires the use of closed mixing systems. However, this type of mixing plant, equipped with Eirich mixers designed for silicate production or Skakko planetary mixers used in ready-mix concrete production, has already been installed in



Rys. 10. Przewodnictwo cieplne tworzyw silikatowych otrzymanych z udziałem odpadowego pyłu perlitowego.

Fig. 10. Thermal conductivity of silicate materials obtained with the use of WPD.

z wartości 0,172 W/(m·K) do wartości 0,105 W/(m·K). Zatem ze względu na zmiany wartości współczynnika przewodzenia ciepła λ , analizowane tworzywa możemy podzielić na dwa rodzaje. Pierwszy rodzaj odznacza się relatywnie wysokimi wartościami współczynnikami λ [zakres 0,246–0,795 W/(m·K)], co w połączeniu z ich cechami wytrzymałościowymi pozwala zakwalifikować je przede wszystkim do tworzyw konstrukcyjnych lub w mniejszym stopniu do tworzyw izolacyjno-konstrukcyjnych. Drugi rodzaj obejmuje tworzywa o relatywnie małych współczynnikach przewodzenia ciepła λ [zakres 0,105–0,172 W/(m·K)], a w połączeniu z ich cechami wytrzymałościowymi można je częściowo zakwalifikować do tworzyw izolacyjno-konstrukcyjnych [ze wskazaniem na tworzywa izolacyjne].

Na podstawie przedstawionych zależności potwierdza się powszechnie panujący pogląd, że nie istnieją materiały, które posiadają cechy dobrych materiałów termoizolacyjnych i jednocześnie odznaczają się bardzo korzystnymi cechami wytrzymałościowymi. Natomiast w oparciu o otrzymane wyniki badań można stwierdzić, że jest możliwe rozwiązanie kompromisowe: przy akceptowalnym spadku cech wytrzymałościowych do poziomu charakterystycznego dla materiałów konstrukcyjnych, tworzywa te będą jednocześnie odznaczać się bardzo dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi. Zatem w przypadku analizowanych tworzyw silikatowych, jest możliwe osiągnięcie efektu poprawy ich właściwości cieplnych poprzez zmniejszenie wielkości współczynnika przewodzenia ciepła λ . Jest to uwarunkowane jednoczesnym stosowaniem w procesie produkcji [w odpowiednich proporcjach ilościowych] piasku kwarcowego, spełniającego rolę tradycyjnego kruszywa odpowiedzialnego za wytrzymałość omawianych tworzyw i mikrokruszywa w postaci odpadowego pyłu perlitowego, zasadniczo determinującego ich właściwości cieplne.

Uzyskane wyniki badań uprawniają do przyjęcia założenia, że w oparciu o wybrane składy zestawów surowcowych [tablica 1] możliwe jest otrzymanie wyrobów autoklawizowanych formowanych metodą prasowania, które będą spełniać wymagania materiałów konstrukcyjnych [$R_c > 5\text{ MPa}$ i $\lambda > 0,70\text{ W/mK}$], izolacyjno-konstrukcyjnych [$\lambda = 0,35\text{--}0,70\text{ W/mK}$ i $R_c = 3\text{--}5\text{ MPa}$] lub izolacyjnych [$\lambda < 0,175\text{ W/mK}$ i $R_c < 3\text{ MPa}$] (13). Zatem w opinii autorów proponowane rozwiązanie technologiczne może być interesujące dla przyszłych użytkowników budynków mieszkalnych, których ściany zostałyby wykonane z tego rodzaju materiałów budowlanych. Ma to oczywisty związek z obowiązującą w danym okresie wielkością współczynnika U ścian elewacyjnych budynków mieszkalnych. Spośród wielu czynników, które mają istotny wpływ na wartość współczynnika U , decydujące znaczenie ma wielkość współczynnika przewodzenia ciepła λ materiału, z którego wykonana jest przegroda [ściana zewnętrzna] budynku. Zatem dla producentów wyrobów wapienno-piaskowych otrzymywanych zwykle z udziałem tradycyjnych surowców tj. piasku kwarcowego pochodzenia naturalnego oraz wapna palonego, wykazujących jedną z najwyższych wartości współczynnika przewodzenia ciepła λ spośród wszystkich obecnie stosowanych materiałów ściennych, proponowane rozwiązanie technologiczne może być bardzo atrakcyjne. W ocenie autorów dodatkowym powodem

selected plants producing lime-sand products (13). Furthermore, replacing quicklime with hydrated lime eliminates the need for slaking the lime-sand mixture, which traditionally occurs in the reactor, allowing it to be decommissioned. This shortens the time required for mass preparation and, consequently, reduces production costs.

In conclusion, it should be clearly stated that from a technological point of view it is possible to produce silicate products using waste perlite dust, which will still meet the requirements for construction materials and at the same time will be characterized by very favorable thermal properties.

Acknowledgment

This article is the result of a study financed by the Polish Ministry of Science and Higher Education [subsidy no. 16.16.160.557].

przemawiającym na korzyść proponowanego rozwiązania technologicznego jest łatwość jego wdrożenia do praktyki przemysłowej. Nie wymaga ono bowiem dużych zmian w obecnie budowanych i eksploatowanych liniach technologicznych, a podstawowy problem technologiczny dotyczący trudności związanych z uzyskaniem wymaganego stopnia homogeniczności surowców wyjściowych wyraźnie różniących się gęstościami objętościowymi, może zostać łatwo rozwiązany. Zgodnie z patentem (16) uzyskanie właściwej homogeniczności mieszaniny piasku kwarcowego i wapna hydratyzowanego z pyłem perlitowym, wymaga stosowania zamkniętych układów mieszających. Jednak tego typu węzły mieszania składników masy produkcyjnej, wyposażone w mieszadła Eiricha w wariantach przeznaczonych do produkcji silikatów lub mieszadła planetarne typu Skakko wykorzystywane w produkcji betonu towarowego, zostały już zainstalowane w wybranych zakładach produkujących wyroby wapienno-piaskowe (13). Ponadto zamiana wapna palonego na wapno hydratyzowane, nie wymaga przeprowadzania procesu gaszenia mieszanki wapienno-piaskowej, tradycyjnie przebiegającego w reaktorze, dzięki czemu może on zostać wyłączony z eksploatacji. Prowadzi to do skrócenia czasu przygotowania masy produkcyjnej, a tym samym do obniżenia kosztów produkcji.

Na zakończenie należy zatem stwierdzić w sposób jednoznaczny, że z technologicznego punktu widzenia jest możliwa produkcja wyrobów silikatowych z udziałem odpadowego pyłu perlitowego, które nadal będą spełniać warunki stawiane materiałom konstrukcyjnym i jednocześnie będą odznaczać się bardzo korzystnymi właściwościami cieplnymi.

Podziękowanie

Artykuł jest wynikiem badań naukowych finansowanych z subwencji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 16.16.160.557.

Literatura / References

1. R. Pampuch, ABC materiałów ceramicznych, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2013.
2. R. Pampuch, Budowa i właściwości materiałów ceramicznych, Wydawnictwa AGH, Kraków, 1995.
3. W. Płoński, J.A. Pogorzelski, Fizyka budowli. Zasady projektowania przegród budowlanych w zakresie ciepło-wilgotnościowym, Arkady, Warszawa, 1979.
4. J. Małolepszy i in., Podstawy technologii materiałów budowlanych i metody badań, Rozdział 5: Materiały termoizolacyjne, s. 120–136, Wydawnictwa AGH, Wydanie I (zaktualizowane i poszerzone), Kraków, 2013.
5. B. Stefańczyk praca zbiorowa, Budownictwo ogólne, tom 1: Materiały i wyroby budowlane, Wyd. Arkady, Warszawa, 2005.
6. R. Pampuch, Materiały i technologie ceramiczne od wczoraj do dzisiaj, AGH, Kraków, 2013.
7. R. Pampuch, Pomaga żyć. Ceramika wczoraj i dziś, Wyd. Naukowe Akapit, Kraków, 2008.
8. M. Szafran, Makroskopowe i mikroskopowe aspekty projektowania ceramicznych tworzyw porowatych, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Chemia, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, z. 63, Warszawa, 2000.
9. G. Zapotoczna-Sytek, B. Svetozar, Autoklawizowany beton komórkowy. Technologie, właściwości, zastosowanie, Wyd. Naukowe. PWN, Warszawa, 2022.
10. St. Wolfke, Technologia wyrobów wapienno-piaskowych, Wydawnictwo Arkady, Warszawa, 1986.
11. J. Dobek, Cegła wapienno-piaskowa. Surowce i proces technologiczny, Wydawnictwo Budownictwo i Architektura, Warszawa, 1955.
12. P.D. Rademaker, V. Reiman, Autoclaving calcium silicate bricks, Zement-Kalk-Gips, **47**, 11 (1994).
13. J. Małolepszy i in., Podstawy technologii materiałów budowlanych i metody badań, Rozdział IV: Autoklawizowane materiały budowlane, Wydanie II poprawione i uzupełnione, Kraków, 2022.
14. W. Skalmowski, Chemia materiałów budowlanych, Wydawnictwo Arkady, Warszawa, 1971.
15. M. Handke, Krystalochemia krzemianów, Wydanie drugie poprawione, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2008.
16. Z. Pytel, W. Pichór, Patent PL 230095 – Sposób wytwarzania materiału budowlanego o właściwościach termoizolacyjnych.
17. M. Kępniak, P. Prochoń, W. Piątkiewicz, Cem. Wapno Beton **28**(3), 186-193 (2023). <https://doi.org/10.32047/CWB.2023.28.3.4>.
18. A. Łagosz, D. Olszowski, W. Pichór, Ł. Kotwica, Quantitative determination of processed waste expanded perlite performance as a supplementary cementitious material in low emission blended cement composites. J. Build. Eng. **40**, 102335 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.102335>
19. E. Kapelusznia, Ł. Kotwica, W. Nocur-Wczelik, Comparison of the effect of ground waste expanded perlite and silica fume on the hydration of cements with various tricalcium aluminate content – Comprehensive analysis. Constr. Build. Mater. **303**, 124434 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124434>
20. A. Różycka, W. Pichór, Effect of perlite waste addition on the properties of autoclaved aerated concrete. Constr. Build. Mater. **120**, 65-71 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.019>
21. Ł. Kotwica, W. Pichór, E. Kapelusznia, A. Różycka, Utilization of waste expanded perlite as new effective supplementary cementitious material. J. Clean. Prod. **140**, 1344-1352 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.018>
22. A. Bielański, Chemia ogólna i nieorganiczna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1970.
23. K. Tkacz-Śmiech, Termodynamika dla ceramików, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2013.
24. H.F.W. Taylor, The calcium silicate hydrates, Chapter 5 of The Chemistry of Cements, Vol. 1, Academic Press, London and New York, 1964.
25. W. Pichór, Ultralekkie wypełniacze mineralne. Właściwości, modyfikacja, zastosowanie. Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny, **122**, Kraków, 2016.
26. PN-EN 771-2: 2004 – Wymagania dotyczące elementów murowych. Część 2: Elementy murowe silikatowe.
27. PN-EN 772-1: 2001 - Metody badań elementów murowych. Część 1: Określenie wytrzymałości na ściskanie.
28. PN-EN 772-13: 2001 - Metody badań elementów murowych. Część 13: Określenie gęstości netto i gęstości brutto elementów murowych w stanie suchym.
29. PN-EN 12390-7:2011 - Badanie betonu--Część 7: Gęstość betonu.