El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos

M. ROMERO, J. M^a. RINCÓN

Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción, CSIC Dpto. Físico-Química de Materiales, Grupo de Materiales Vitrocerámicos
28033 Madrid, España

El proceso vitrocerámico, así como el procesado habitual de materiales cerámicos y vítreos, está siendo actualmente investigado como una prometedora vía para el aislamiento, inertización e incluso el reciclado de residuos minerales (escombreras y estériles de minas, desmontes de Obras Públicas, etc...) e industriales (lodos, fangos, escorias, cenizas, etc...). A partir de residuos inorgánicos de diferente naturaleza (lodos de la hidrometalurgia del zinc, cenizas de centrales térmicas, escorias y cenizas de plantas incineradoras) así como de mezclas de los mismos con otras materias primas, se están obteniendo materiales sintéticos con amplias aplicaciones en la Construcción y en Obras Públicas. Los resultados que se están consiguiendo permiten concluir que los procesos cerámico y vitrocerámico se perfilan como una alternativa real y útil para resolver, al menos parcialmente, los problemas sociales y medioambientales asociados a la producción de dichos residuos.

Palabras clave: residuos industriales, vidrios, vitrocerámicos, reciclado.

The controlled vitrification/crystallisation process applied to the recycling of inorganic industrial wastes

The glass-ceramic process, as well as the usual processing of ceramic and vitreous materials, is being investigated as a promising way for isolation and recycling of both mineral wastes (debris and mineral residues, clearings in public works) and inorganic industrial wastes (muds, slags, fly ashes). Synthetic materials with useful properties to be used as building materials have been prepared from inorganic wastes of different type (red muds from zinc hydrometallurgy, fly ashes from power thermal stations, slags and fly ashes from domiciliary incinerators) as well as from mixtures of such wastes with other raw materials. The obtained results allow us to conclude that the ceramic and glass-ceramic processes are outlined as an useful alternative to solve the social and environmental problems associated to wastes production.

Key words: industrial wastes, glasses, glass-ceramics, recycling.

INTRODUCCIÓN

Los materiales vitrocerámicos, formados por una o más fases cristalinas y una fase vítrea residual, son sólidos policristalinos obtenidos por un proceso de vitrificación/cristalización controlada. El concepto de cristalización controlada de un vidrio implica la separación de una fase cristalina en forma de pequeños cristales, estando el número de cristales, su velocidad de crecimiento y su tamaño final controlados por un tratamiento térmico (1). Desde su descubrimiento en la década de 1950, los materiales vitrocerámicos han experimentado un gran desarrollo tecnológico que ha dado lugar a una amplia gama de productos con numerosas aplicaciones industriales. Así, los materiales vitrocerámicos son utilizados en el campo de la microelectrónica, microondas, astronomía, telecomunicaciones y biomedicina (2).

El desarrollo industrial experimentado en las últimas décadas ha originado la generación de grandes cantidades de residuos inorgánicos de naturaleza diversa, tales como cenizas volantes, escorias y lodos. Algunos de estos residuos contienen cantidades apreciables de elementos tóxicos como Pb, Cr, Cu, Zn, Cd y Hg por lo que son considerados como residuos tóxi-

INTRODUCTION

Glass-ceramic materials are polycrystalline solids containing one or more crystalline phases and a residual glass, prepared by controlled vitrification/crystallisation of glasses. The concept of controlled crystallisation implies the separation of a crystalline phase from the parent glass, in form of tiny crystals, being the number of crystals, their growth rate and their final size controlled by suitable heat treatment (1). Glass-ceramic have become technologically important materials, which, since their discovery in the 1950s, have found use in a number of diverse applications. These include microelectronic substrates and packaging, microwave radomes, astronomical telescopes and biomedical uses (2).

The industrial development experimented in the last decades has give rise to the generation of large amounts of inorganic wastes, such as fly-ash, slags and muds, which contain appreciable amounts of toxic elements like Pb, Cr, Cu, Zn, Cd and Hg, being considered as toxic and hazardous wastes. Most residues are buried in land-fills, which is a costly and environmentally unsatisfactory procedure. The economic

cos y peligrosos. En la actualidad estos residuos se encuentran almacenados en depósitos o contenedores especiales dentro de las fábricas que los originan y en ocasiones son depositados en vertederos incontrolados con el consiguiente riesgo de contaminación ambiental.

Una forma de paliar los problemas sociales y medioambientales asociados a la producción y vertido de residuos industriales es desarrollar un proceso que permita

reciclar los residuos a través de su transformación en materiales útiles. En este sentido se han propuesto numerosas soluciones como el uso de estos residuos como materiales de construcción (3), catalizadores y pigmentos (4), refractarios (5), material puzolánico (6) y materiales vitrocerámicos (7).

El objeto de este trabajo es mostrar los resultados obtenidos por los autores en los últimos años en el tratamiento a elevada temperatura de residuos industriales de diversa naturaleza (lodos de la hidrometalurgia del zinc, cenizas volantes de centrales térmicas, cenizas y escorias de plantas de incineración de residuos sólidos urbanos) para obtener materiales vítreos y vitrocerámicos con propiedades adecuadas para ser utilizados como materiales de construcción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Tipo de residuos

El proceso de vitrificación/devitrificación controlada ha sido aplicado para la obtención de vidrios y materiales vitrocerámicos a partir de residuos de diferente naturaleza tales como lodos originados en la hidrometalurgia del zinc, cenizas volantes de centrales térmicas, cenizas y escorias de plantas de incineración de residuos sólidos urbanos (RSU).

La Tabla 1 muestra los diferentes tipos de residuos estudiados en este trabajo así como su producción anual. Goethita (α -FeOOH) y jarosita ($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) son los dos principales residuos originados en la producción de zinc metálico. En la Unión Europea hay en la actualidad 10 plantas electrolíticas de zinc que producen aproximadamente 425.000 ton/año de residuos.

Dentro de los residuos procedentes de centrales térmicas, el más importante es la ceniza volante que supone un 80% del residuo total de la planta. En España se producen aproximadamente $7,4 \times 10^6$ ton/año de cenizas volantes y se estima que en el año 2010 la producción mundial de cenizas volantes procedente de centrales térmicas será aproximadamente de 8×10^8 ton/año.

La actividad humana normal hace que se generen los más diversos tipos de residuos sólidos urbanos (RSU). La cantidad de RSU generada en Europa es de 139.780.000 ton/año y se estima que en un país rico la producción de basura es de 1kg/persona/día. Actualmente en la mayoría de los países desarrollados las basuras se depositan en vertederos, siendo la incineración la segunda vía de gestión más utilizada. El problema que se plantea actualmente es que los vertederos están a punto de la saturación y además no son la solución más adecuada debido al impacto ambiental que producen. Estas circunstancias llevan a la necesidad de adoptar otras medidas de trata-

TABLE 1. TYPE AND ANNUAL PRODUCTION OF WASTES.

TABLA 1. TIPO DE RESIDUO Y PRODUCCIÓN ANUAL.

INDUSTRIAL SECTOR	WASTE	PRODUCTION (ton/year)
Zinc hydrometallurgy	Jarosite	300.000*
	Goethite	100.000*
Thermal power station	Slag	1.304.307**
	Fly ash	7.391.075**
Domiciliary incinerator	Fly ash	11.200.000*

* EU production; ** Spanish production

and environmental costs of land-fill disposal make it essential to search for new options for recovery or recycling of the inorganic residues.

In order to overcome the social and environmental problems associated to the generation and disposal of industrial wastes it is necessary to develop a process that allows to recycle the wastes through its transformation in useful materials. Recent investigations have proposed the use of these

wastes in several applications, viz., fabrication of building materials (3), catalysts and pigments (4), refractories (5), puz-zolanic material (6) and glass-ceramic materials (7).

This paper reports the results obtained by the authors in the last years in the processing at high temperature of industrial wastes (red muds from zinc hydrometallurgy, fly-ashes from thermal power stations, fly-ashes and slags from domiciliary incinerators) to produce glassy and glass-ceramic materials with useful properties to be used as building materials.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Raw materials

The controlled vitrification/devitrification process has been applied to produce glasses and glass-ceramic materials from inorganic wastes such as red muds originated in zinc hydrometallurgy, fly ashes from thermal power stations, fly-ashes and slags from domiciliary incinerator of domiciliary solid waste (DSW).

Table 1 shows the different types of inorganic wastes studied in this work as well as their annual production. Goethite (α -FeOOH) and jarosite ($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) are the main wastes originated in metallic zinc production. In the European Union are operating ten electrolytic zinc plants, which produce about 425,000 ton/year of these wastes.

Fly ash is the main waste from thermal power station (80% of the total waste from the plant). Spain is estimated to produce 7.4×10^6 ton/year of fly ashes and it is estimated that 8×10^8 ton/year will be produced world-wide by the year 2010.

A major problem in developed countries is the large quantity of domiciliary solid waste (DSW) that is generated and which has to be disposed. For example, in developed countries each inhabitant is estimated to produce 1kg/day of DSW and the total for the EU is about 13.9×10^6 ton/year. Dumping in landfill sites is currently the most common disposal method, being incineration with energy recovery the alternative way to dispose DSW. Dumping is now considered to be environmentally unacceptable method of disposal and a better strategy is the recycling of DSW. However recycling, which involves selection and classification of the waste materials, is only suitable for 47% of DSW and hence recycling alone cannot solve the disposal problem. The complementary, and growing option in Europe, for the disposal of the non-recyclable fraction (53%) is incineration with energy recovery. Unfortunately, the incineration of DSW leaves large amounts of solids residues, such as fly-ashes and slags,

miento de las basuras a través de tecnología limpias y respetuosas con el Medio Ambiente. Las previsiones europeas son que en el año 2000 el 47% de las basuras sean recicladas y el 53% restante incineradas pero de nuevo se plantea un problema medioambiental ya que la incineración de basuras lleva consigo la producción de residuos en forma de escorias y cenizas volantes. Los residuos generados por una planta suponen el 8% de la cantidad de basura incinerada lo que origina una producción de 11.200.000 ton/año en la UE.

La Tabla 2 muestra la composición química de los diferentes residuos estudiados en este trabajo. En algunos casos, para facilitar el proceso de fusión y conformado del vidrio ha sido necesario mezclar los residuos con materias primas complementarias cuya composición también se muestra en la Tabla 2.

2.2 Obtención de los vidrios y materiales vitrocerámicos

Para la obtención de los vidrios, las materias primas se mezclaron en un molino de bolas durante 10 minutos con el fin de homogeneizar la mezcla y evitar gradientes de composición. Las fusiones se realizaron en horno eléctrico de alta temperatura. El horno se calentó a 10°C/min. hasta alcanzar 1450°C (temperatura de fusión). Con objeto de conseguir una buena homogeneización y afinado, el fundido se mantuvo a 1450°C durante 30 minutos. Posteriormente, el fundido se conformó sobre molde de latón e inmediatamente se procedió a su recocido a 500°C durante 2 horas.

Los materiales vitrocerámicos se obtuvieron utilizando un método de procesado convencional a partir de vidrio masivo. En el caso del residuo de jarosita, los materiales vitrocerámicos también se obtuvieron mediante un proceso de sinterización a partir de vidrio molido (< 60 µm) y conformado mediante prensado uniaxial (25MPa)

2.3 Técnicas de caracterización

El análisis químico de componentes mayoritarios se realizó mediante la técnica de espectroscopía de plasma ICP. La identificación de las fases cristalinas presentes en los materiales vitrocerámicos se realizó mediante difracción de polvo de rayos X con radiación Cu K α . El análisis térmico diferencial (ATD) se llevó a cabo en atmósfera de aire, utilizando crisoles de Pt con alumina calcinada como referencia y velocidad de calentamiento de 25°C/min. El estudio microestructural se realizó por microscopía electrónica de barrido sobre muestras embebidas en resina, pulidas y recubiertas de una fina película de oro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Residuos de la hidrometalurgia del zinc

3.1.1 RESIDUOS DE GOETHITA

Estudios previos realizados por los autores han demostrado que la goethita no vitrifica en el intervalo de temperatura de fusión de un vidrio, siendo necesario utilizar materias primas complementarias (dolomita y casco de vidrio) en la formulación de las composiciones (8). Partiendo de estas tres materias primas, se formularon una serie de vidrios con contenidos en goethita en el intervalo 30-60%, 10-50% de dolomita y 20-60%

which are produced in the proportion of 8% of the DSW incinerated. The total production for the UE is about 11,200,000 ton/year of residues.

Table 2 shows the chemical analysis of the different wastes studied in this work. In order to facilitate the melting process of the glass it was necessary to mix the inorganic wastes with secondary raw materials (also of residual nature) whose composition is also showed in Table 2.

2.2 Glass and glass-ceramic preparation

The raw materials were mixed in a ball mill of balls for 10 min to homogenise the mixture and thus to avoid composition gradients in the melting operation. The glasses were prepared from the raw materials mixtures by melting in a high temperature electrical furnace at 1450°C for 30 minutes. The melt was poured onto a brass mould to produce a glass and annealed at 500°C for 2 hours.

Glass-ceramics were prepared by controlled devitrification of bulk glasses. In order to study the effect of particle size on crystallisation, heat treatments were carried out on both bulk and powder samples of the glass prepared from jarosite waste. With this purpose, cylindrical compacts were formed by uniaxial compression (25MPa) of the glass powders (<60 µm)

2.3. Characterisation techniques

Chemical analysis was performed using an inductively coupled plasma method (ICP). The glassy nature and crystalline phases constituent of glass-ceramic materials were determined by X-ray diffraction (Cu K α radiation) on powder samples. Differential Thermal Analysis (DTA) was carried out in air atmosphere, using Pt crucibles with calcined alumina as reference and a heating rate of 25°C/min. The microstructural study was accomplished by scanning electron microscopy (SEM) of polished samples.

TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA (ICP) DE LOS RESIDUOS Y DE LAS MATERIAS PRIMAS COMPLEMENTARIAS.

TABLE 2. CHEMICAL ANALYSIS (ICP) OF WASTES AND SECONDARY RAW MATERIALS.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO
(1)	Goethite	3,8	0,9	67,9	1,3	---	0,1	---	17,6	8,3
	Jarosite	5,9	0,5	78,6	0,1	0,1	---	---	3,3	11,3
	As Pontes	46,2	30,3	10,1	9,3	2,4	0,5	1,2	---	---
(2)	Meirama	55,1	28,1	5,1	8,0	2,4	0,4	0,9	---	---
	Teruel	48,3	26,1	16,9	5,7	1,2	0,2	1,6	---	---
(3)	Palma de Mallorca	8,9	5,5	1,1	74,3	2,4	6,0	4,7	---	---
	Glass cullet	72,2	0,9	0,1	9,38	3,7	13,4	0,1	---	---
(4)	Dolomite	26,3	7,3	2,4	41,0	21,2	0,2	1,4	---	---
	Granite	62,5	11,4	12,1	4,2	0,8	2,8	3,1	---	---

- (1) Zinc hydrometallurgy waste
 (2) Fly ashes from thermal power station
 (3) Fly ash from domiciliary incinerator
 (4) Secondary raw materials

de casco de vidrio. Los vidrios obtenidos tras el proceso de fusión presentaron un aspecto homogéneo, color negro, brillo metálico y superficie iridiscente. La Tabla 3 recoge el intervalo de composición químico de los vidrios, cuya principal característica es el elevado contenido en Fe_2O_3 y un contenido relativamente bajo en SiO_2 y CaO con respecto a los vidrios convencionales

Las ensayos de ATD han mostrado que, debido a su elevado contenido en Fe_2O_3 , los vidrios de goethita tienen elevada tendencia a la cristalización (9, 10), lo que posibilita la obtención de materiales vitro-cerámicos por un método de procesamiento convencional a partir de vidrio masivo.

La Figura 1 muestra la curva de Transformación-Temperatura-Tiempo (curva TTT) correspondiente al vidrio de goethita G7 con un contenido en SiO_2 y Fe_2O_3 del 37,5% y 18,5% respectivamente. Se puede observar una curva de cristalización de piroxeno junto con una estrecha zona en el interior, prácticamente concéntrica, en la que además cristaliza ferrita de zinc. La Figura 2 muestra la variación de la microestructura con el tratamiento térmico para el vidrio de goethita G7 tratado térmicamente durante 30 min. a diferentes temperaturas. A 700°C el material presenta una fase cristalina de piroxeno de tamaño muy pequeño, cercano a 1 μm , que tapiza la microestructura. A 800°C se observan diferentes fases: una fase cristalina de piroxeno de igual microestructura que la anterior y una fase con cristales cúbicos de ferrita de zinc a partir de la cual se desarrolla una fase en forma de plumas o agujas de piroxeno. Decorando las puntas del crecimiento piroxénico aparece una fase de tamaño muy pequeño, menor a 1 μm , y con alto contraste. A 1000°C la microestructura es muy homogénea, desapareciendo los cristales de ferrita y observándose sólo la fase piroxeno que en este caso presenta diferente textura que en los tratamientos anteriores, con cristales alargados de ~1 μm . Los pequeños cristales situados en las puntas de la fase piroxeno en el tratamiento a 800°C se encuentran ahora dispersos en toda la muestra.

3.1.2 RESIDUOS DE JAROSITA

Al igual que la goethita, la jarosita tiene un elevado contenido en Fe_2O_3 (Tabla 2), lo que hace necesario utilizar materia primas complementarias (casco de vidrio, granito) para favorecer la formación de vidrio. A partir de estas materias primas se obtuvieron vidrios que incorporaban a su composición un porcentaje de jarosita comprendido en el intervalo 30-50%, 40-50% de casco de vidrio y 10-20% de granito. La composición química de los vidrios de jarosita se muestran en la Tabla 3, se puede observar que son vidrios de composición muy semejante a los vidrios de goethita pero con un contenido en óxido de hierro ligeramente inferior.

Figura 1. Curva TTT determinada para el vidrio de goethita G7. (□) material amorfo; (■) cristalización total; (○) cristalización de dos fases (piroxeno y ferrita de zinc).

Figure 1. TTT curve from G7 goethite glass. () amorphous state; (■) total crystallisation; (○) crystallisation of two phases (pyroxene and zinc ferrite)

Figura 2. Evolución de la microestructura para el vidrio de goethita G7 tratado térmicamente durante 30 minutos a diferentes temperaturas: a) 700°C; b) 800°C y c) 1000°C.

Figure 2. Microstructure of G7 goethite glass heat treated at different temperatures for 30 minutes: a) 700°C; b) 800°C and c) 1000°C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Wastes from zinc hydrometallurgy

3.1.1. GOETHITE WASTE

Previous studies have demonstrated that goethite waste does not vitrify in the melting temperature range of conventional glasses. To produce a melt of suitable viscosity at melting temperature, it was necessary to add complementary raw materials (dolomite and glass cullet) to prepare the batch compositions (8). From these three raw materials were designed a series of glasses with goethite, dolomite and glass cullet contents in the 30-60%, 10-50%, 20-60% by weight range respectively. The melting process produce homogenous, black glasses showing metallic brightness and iridescent surface. Table 3 shows the chemical composition range of goethite glasses with large Fe_2O_3 content and a relatively low SiO_2 and CaO contents with respect to conventional glasses

Figure 1 shows the Time-Temperature-Transformation curve (curve TTT) corresponding to a goethite glass (designated G7 glass) with SiO_2 and Fe_2O_3 content of 37.5% and 18.5% respectively. A curve of pyroxene crystallisation along with a narrow zone, in which it also crystallises zinc ferrite, can be observed. Figure 2 shows the microstructure of G7 glass heat treated at different temperatures for 30 min. At 700°C the material is composed of a homogeneously distributed pyroxenic phase, whose particle size is about 1 μm . Similar pyroxenic phase can also be seen in the samples heat treated at 800°C. At this temperature new crystalline phases appear simultaneously. In some areas there are cubic zinc ferrite crystals from which it is developed pyroxenic phase consisting of branching needles-like arms, in whose vertex fine crystals with particle size <1 μm are located. At 1000°C the zinc ferrite phase disappears, being only seen table-like crystals of pyroxene, which presents different texture than that showed at heat treatments at lower temperature and whose length is about 1 μm . The small crystals located in the vertex of pyroxenic phases in the sample heat treated at 800°C are dispersed now in the whole sample.

3.1.2. JAROSITE WASTE

Jarosite waste also has a high Fe_2O_3 content (Table 2), being necessary to use complementary raw material (glass cullet, granite waste) to obtain a composition suitable for glass formation. From these three raw materials were designed a series of glasses with jarosite, glass cullet and granite contents in the 30-50%, 40-50% and 10-20% by weight range respectively. The chemical analysis of jarosite glass-

Los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios de jarosita se han preparado siguiendo dos procesos: proceso vitrocerámico convencional y proceso de sinterización. La Figura 3 muestra las curvas TTT de los vitrocerámicos obtenidos por ambos métodos, se observa que el proceso de sinterización retrasa la cristalización y así mientras que en los vitrocerámicos masivos la cristalización comienza con tratamientos térmicos de 900°C, en los vitrocerámicos sinterizados es necesario una temperatura de 1000°C para provocar la cristalización. En ambos procesos la fase cristalina precipitada mayoritariamente es diopsido ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$).

La Figura 4 muestra la evolución de la microestructura, observada por MEB, en un vidrio de jarosita sinterizado a diferentes temperaturas y tiempos. Con un tratamiento a 900°C/4 h se observa una microestructura interconectada con pequeños granos de óxido de hierro ocluidos en la matriz vítrea. Un tratamiento a 1000°C/8h da lugar a un material vitrocerámico altamente sinterizado con pequeños poros. En algunas zonas se observa la precipitación de cristales aciculares de wollastonita con longitud entre 50-150µm que crecen desde la superficie hasta el interior del vitrocerámico. Finalmente, con un tratamiento a 1100°C/4h no hay porosidad visible en el vitrocerámico.

La Tabla 4 muestra las propiedades mecánicas de los vidrios y materiales vitrocerámicos de goethita así como la de materiales vitrocerámicos obtenidos por un proceso de sinterización a partir de un vidrio de jarosita. Se observa que las propiedades mecánicas de estos materiales mejoran con el tratamiento térmico, presentando valores que se encuentran dentro del intervalo correspondiente al "Neoparis" y superiores a los mostrados por piedras naturales.

3.2. Cenizas volantes de centrales térmicas

Las cenizas volantes de centrales térmicas tienen una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ baja y un bajo contenido en CaO y MgO (Tabla 2), indicando que la fusión directa de estas cenizas volantes dará lugar a fundidos con elevada viscosidad y baja estabilidad. Como materias primas adicionales para mejorar las condiciones de fusión y la

TABLA 3. INTERVALO DE COMPOSICIÓN (% EN PESO) DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS A PARTIR DE RESIDUOS INORGÁNICOS.

TABLE 3. CHEMICAL COMPOSITION RANGE (% WT.) OF GLASSES FROM INDUSTRIAL INORGANIC WASTES.

	Goethite	Jarosite	Fly ash from thermal power station
SiO_2	37,5-53,4	46,5-55,4	44,4-68,6
Al_2O_3	2,1-12,4	6,6-8,4	3,4-16,8
Fe_2O_3	15,6-29,2	14,1-24,2	0,8-3,5
CaO	6,6-17,5	4,3-4,8	9,2-30,9
MgO	2,8-8,6	0,6-0,8	2,2-8,1
ZnO	5,0-9,5	1,3-2,2	---
PbO	1,1-2,2	1,1-2,0	---
Na_2O	2,5-8,4	4,9-5,6	2,2-9,8
K_2O	0,4-1,2	1,1-2,1	0,2-0,7
Iron oxide content ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) expressed as Fe_2O_3

Figura 3. Curvas TTT obtenidas a partir de un vidrio de jarosita: a) proceso vitrocerámico a partir de vidrio masivo y b) proceso por sinterización a partir de probetas prensadas de vidrio en polvo.

Figure 3. TTT curve from a jarosite glass: a) glass-ceramic process from bulk glass and b) sintering process from compacts of powder glass.

ses is showed in Table 3, being glasses of similar composition to goethite glasses but with a slightly lower iron oxide content.

Glass-ceramics materials from jarosite glasses were prepared by controlled devitrification of both bulk and powder (sintering process) glass. Figure 3 shows the TTT curves of the glass-ceramics prepared by both methods. The sintering process delays the crystallisation and thus, whereas in bulk glasses the devitrification begins with a heat treatment at 900°C, it is necessary a temperature greater than 1000°C to produce a similar grade of crystallisation. In both processes the main crystalline phase devitrified was diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$).

The microstructures of the heat treated jarosite samples are shown in the SEM micrographs of Figure 4. At 900°C/4 h heat treatment the glass grains are interconnected and small iron oxide grains are occluded in the glassy matrix. A heat treatment at 1000°C/8h gives rise to highly sintered glass-ceramic with small roids. In some areas there are fibrillar crystals of wollastonite growing perpendicular to the surface of the sample and whose length is variable up to 150µm. At 1100°C/4h residual porosity is not visible.

The mechanical properties of glasses and glass-ceramic materials prepared from goethite and jarosite (sintering process) glasses are presented in Table 4. The chemical properties of the glass-ceramic are better than those of the parent glass and natural stones and comparable with those of commercial Neoparis® glass-ceramic.

3.2 Fly ash from thermal power stations

Fly ashes from thermal power station would give glasses with high viscosity at melting temperature due to the low $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, CaO and MgO contents, thus glass cullet and dolomite were added as complementary raw materials. From these raw materials were designed a series of glasses with fly ash, and glass cullet in the 10-50%, 20-60% by weight range respectively and a dolomite content of 10-20% by weight.

The theoretical tendency towards crystallisation was evaluated by the method of Ginsberg applied to natu-

estabilidad del vidrio se utilizaron casco de vidrio y dolomita. Partiendo de estas tres materias primas se obtuvieron vidrios incorporando un 10-50% de ceniza volante, 20-60% de casco de vidrio y 30% de dolomita.

La tendencia a la desvitrificación fue evaluada mediante el método de Ginsberg, usualmente empleado en el estudio de cristalización de rocas (11) y mediante la técnica de ATD. Los vidrios tienen tendencia a desvitrificar, mostrando la curva de ATD un pico exotérmico de cristalización centrado en 900°C (12).

Las diferentes fases cristalinas identificadas por DRX en los materiales vitrocerámicos son augita ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), ferrita de magnesio (MgFe_2O_4), maghemita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y wollastonita ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). La microestructura de estos materiales vitrocerámicos consta de redes de crecimiento dendrítico con elevada proporción de fase vítrea residual. La wollastonita cristaliza en forma de agujas que crecen perpendiculares a la superficie del vitrocerámico.

Las propiedades mecánicas de los vidrios y vitrocerámicos obtenidos a partir de las cenizas volantes se muestran en la Tabla 4, se observa que como es usual en este tipo de materiales, las propiedades mecánicas se ven notablemente mejoradas con el tratamiento térmico.

3.3. Cenizas volantes de incineradora de RSU

La Tabla 2 muestra que la ceniza volante estudiada tiene un bajo contenido en SiO_2 a la vez que un elevado porcentaje de CaO debido a que la ceniza se mezcla con los residuos de depuración de gases obtenidos en el reactor, que constan básicamente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para obtener un fundido con viscosidad adecuada fue necesario mezclar la ceniza de incineradora con una materia prima complementaria (casco de vidrio). La composición óptima que permite incorporar el máximo porcentaje de ceniza volante en un vidrio estable es 65% ceniza volante + 35% casco de vidrio.

El proceso seguido para la obtención de los materiales vitrocerámicos fue el de obtención de un vidrio masivo (denominado TIR65) y posterior desvitrificación mediante tratamiento

Figura 4. Evolución de la microestructura, observada por MEB, del vidrio T-244 sinterizado a diferentes temperaturas y tiempos: a) 900°C/4h; b) y c) 1000°C/8h; d) 1100°C/4h.

Figure 4. Microstructure (SEM) of T-244 glass sintered at different temperature and time: a) 900°C/4h; b) and c) 1000°C/8h; d) 1100°C/4h.

Figura 5. Curvas de nucleación del vidrio de ceniza de incineradora TIR65.

Figure 5. Nucleation curve of TIR 65 glass prepared from incinerator fly ash.

ral rocks (11) and by DTA tests. The glasses have high tendency to devitrification with an endothermic crystallisation peak at 900°C (12).

The crystalline phases identified by XRD are augite ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$), anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), magnesium ferrite (MgFe_2O_4), maghemite (Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4) and wollastonite ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). The microstructure of the glass-ceramics prepared by heat treatment is composed a dendritic network showing high residual glassy phase percentage. Wollastonite crystals have fibrillar shape and grow perpendicular to the surface of the sample.

The mechanical properties of glasses and glass-ceramic materials prepared from fly ashes from thermal power stations are presented in Table 4. The mechanical properties are improved when devitrification takes place.

The mechanical properties of glasses and glass-ceramic materials prepared from fly ashes from thermal power stations are presented in Table 4. The mechanical properties are improved when devitrification takes place.

3.3 Fly ash from domiciliary solid waste incineration

The studied fly ash is a mixture of the residue from a gas purification reactor, which is formed from an excess of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and fly ash from an incinerator plant. Table 2 shows that the fly ash residue has low SiO_2 and high CaO content being necessary to add glass cullet as complementary raw material. The optimum composition to maximise the use of the fly ash, while producing a relatively stable glass, is 65wt% TIRME F+L + 35wt% glass cullet (designated TIR65).

Glass-ceramic materials were prepared by controlled crystallisation of TIR65 glass. DTA scans for powder and bulk samples from TIR65 glass show that surface crystallisation plays a major role in the crystallisation process (13).

Figure 5 shows the nucleation curve for TIR65 glass. The nucleation curve, which is determined by DTA tests, demonstrates that the maximum nucleation rate is about 560°C. The plot of crystallisation peak height versus nucleation time for surface crystallisation exhibits a maximum at around 34 minutes. This behaviour is unusual in that instead of reaching a plateau after a certain time it exhibits a maximum. The reduction in the effective nucleus

térmico. Ensayos de ATD realizados sobre muestras en polvo y en vidrio masivo determinaron que el proceso de cristalización de este vidrio se desarrollará a través de un mecanismo de cristalización en la superficie y en el volumen del vidrio, siendo la cristalización superficial predominante (13).

Las Figura 5 y 6 muestran las curvas de nucleación y cristalización obtenidas para el vidrio TIR65. La curva de nucleación, obtenida mediante la técnica de ATD, indica que la máxima nucleación se alcanza a 550°C. La curva de la variación de la nucleación con el tiempo para la cristalización en superficie muestra una curva que alcanza un máximo a 34 minutos, esta curva no es una curva de nucleación típica, una curva típica alcanza una meseta como es el caso de esta segunda curva que corresponde al pico de cristalización en volumen. La reducción del número de núcleos efectivos para la cristalización superficial después de 34 minutos de tratamiento es atribuible al principio de la cristalización en volumen que parcialmente está utilizando los mismos núcleos que la cristalización en superficie.

En el vidrio TIR65 la cristalización comienza a 925°C con la precipitación de clinoestatita y γ -silicato de calcio. A 950°C junto a éstas cristaliza una nueva fase de akermanita y a partir de 1000°C no hay variaciones importantes en la intensidad relativa de cada una de las fases (13).

La curva de cristalización, trazada a partir de los resultados de DRX de muestras de vidrio sometidas a diferentes tratamientos térmicos (Figura 6), muestra que al aumentar la temperatura desde 925°C hasta 1000°C la proporción relativa de γ -silicato de calcio disminuye mientras que clinoestatita y akermanita aumentan su proporción relativa. La representación de la variación de la intensidad relativa frente al tiempo muestra un comportamiento similar con una reducción de la proporción de γ -silicato y un aumento de las otras dos fases, produciéndose una estabilización a partir de 2 horas de tratamiento térmico. De estas dos gráficas se deduce que clinoestatita y akermanita son las fases más estables y que el tratamiento térmico de cristalización más adecuado para producir un material vitrocerámico a partir del vidrio TIR65 es un tratamiento a 1000°C durante 2 horas.

Figura 6. Efecto de la temperatura y tiempo de cristalización sobre las proporciones de las diferentes fases devitrificadas en el vidrio TIR65 (● clinoestatita, ■ akermanita, ◆ γ -silicato de calcio).

Figure 6. Influence of temperature and time on the percentage of crystalline phases devitrified from TIR65 glass (● clinoestatite, ■ akermanite, ◆ gamma-calcium silicate)

Figura 7. Evolución de la microestructura con el tratamiento térmico para el vidrio TIR65 tras tratamientos a diferentes temperaturas durante 2 horas: a) 925 °C; b) y c) 950 °C; d) 1000 °C.

Figure 7. Microstructure of TIR65 glass heat treated at different temperatures for 2 hours: a) 925 °C; b) and c) 950 °C; d) 1000 °C.

number for the surface crystallisation peak is attributed to the onset of the bulk crystallisation reaction. It appears that the latter, at least partly, involves the same nuclei as the surface crystallisation process. It should be noted that the curve for bulk peak shows normal characteristics in that a plateau is reached.

Crystallisation starts at 925°C and the crystalline phases identified are clinoestatite (MgSiO_3), akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) and gamma-calcium silicate ($\gamma\text{-CaSiO}_4$). All the crystalline phases, with the exception of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, are present at the lowest crystallisation temperature of 925°C and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ appears by 950°C. Above 1000°C there are only small changes in the relative proportion of the phases.

Figure 6 shows the crystallisation curve determined by XRD data from TIR65 glass heat treated at different temperatures for 2 hours. When the temperature increases from 925°C to 1000°C the relative proportion of $\gamma\text{-CaSiO}_4$ is reduced whereas those of MgSiO_3 and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ are increased. The plot of the relative XRD intensity versus crystallisation time demonstrates that the proportions of $\gamma\text{-CaSiO}_4$ is reduced whereas the relative proportion of MgSiO_3 and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ increases with increasing time up to 2 hours. The data indicate that MgSiO_3 and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ are the more stable crystalline phases and a crystallisation treatment at 1000°C for 2 hours is the most appropriate treatment to produce a glass-ceramic from TIR65 glass.

Figure 7 shows the microstructures of TIR65 samples after heat treatment at different temperatures for 2 hours. At 925°C a crystalline layer, consisting of branching leaf-like arms, grows perpendicular to the surface of the sample. When TIR65 glass is heat treated at 950°C/2h, surface and bulk crystallisation take place simultaneously. In some areas there is a well defined dendritic structure. At 1000°C/2h the sample is fully crystallised with the main crystal morphologies being fibre-like and dendritic.

The physical and mechanical properties of TIR65 glass and glass-ceramic are presented in Table 4. The mechanical properties, including erosion resistance, of the glass-ceramic are better than those of the parent glass and are comparable with those of conventional glass-ceramics.

La Figura 7 muestra la evolución de la microestructura con el tratamiento térmico para el vidrio TIR65 tras tratamientos a diferentes temperaturas durante 2 horas. A 925°C la desvitrificación comienza con el crecimiento de una corteza cristalina perpendicular a la superficie de la muestra con cristalizaciones en forma de hoja. Este tipo de cristalización está de acuerdo con los resultados anteriores que indicaban que la cristalización superficial sería predominante frente a la cristalización en volumen. Para un tratamiento térmico de 950°C/2h la cristalización superficial y de volumen se dan simultáneamente. La microestructura de la cristalización en volumen está formada por cristales con forma de fibra. En algunas zonas estas fibras actúan como ejes de cristalización de cristales alargados de menor longitud dando lugar a un crecimiento dendrítico. Con una tratamiento térmico de 1000°C/2h la muestra está totalmente cristalizada siendo predominante la precipitación de cristales en forma de fibras.

La Tabla 4 recoge las propiedades térmicas y mecánicas de estos materiales, cuyos valores están dentro de los rangos de los vidrios y vitrocerámicos convencionales.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado la posibilidad de fabricar materiales vítreos y vitrocerámicos, con propiedades adecuadas para ser utilizados como materiales de construcción, mediante tratamiento térmico a elevada temperatura de residuos industriales de diversa naturaleza (lodos de la hidrometalurgia del zinc, cenizas volantes de centrales térmicas, cenizas y escorias de plantas de incineración de residuos sólidos urbanos).

La composición química de estos residuos se caracteriza por tener una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ baja, bajos contenidos en CaO y MgO y en ocasiones un elevado contenido en Fe_2O_3 , siendo necesario utilizar materias primas complementarias para favorecer la formación de un producto vitrificado. A partir de estos residuos se han obtenido vidrios que incorporan a su composición hasta un 60% de goethita, 50% de jarosita, 50% de ceniza volante de central térmica y 65% de ceniza volante de incineradora de RSU.

Los materiales vitrocerámicos han sido preparados tanto por el método de procesamiento convencional a partir de vidrio masivo como por sinterización de polvo de vidrio. Las fases cristalinas identificadas en los materiales vitrocerámicos son mayoritariamente piroxenos (augita, diopsido), feldespatos (albita, anortita) y óxidos de hierro que confieren a los materiales propiedades mecánicas superiores a las que presentan los materiales cerámicos de construcción o piedras naturales tradicionales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Dr. L. Barbieri (Universidad de Modena, Italia), Prof. R.D. Rawlings (Imperial College, Reino Unido) y Dr. A.R. Boccaccini (Universidad de Ilmenau, Alemania) la colaboración prestada en la realización y discusión de este trabajo.

TABLA 4. MICRODUREZA VICKERS (H_V), MÓDULO DE ELASTICIDAD (E) Y TENACIDAD DE FRACTURA (K_{IC}) DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS A PARTIR DE RESIDUOS INORGÁNICOS.

TABLE 4. VICKERS MICROHARDNESS (H_V), YOUNG'S MODULUS (E) AND FRACTURE TOUGHNESS (K_{IC}) OF GLASSES PRODUCED FROM INDUSTRIAL INORGANIC WASTES.

		H_V (GPa)	E (GPa)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)
Goethite	Glass	5,7-6,9	83-171	0,8-2,0
	Glass-ceramic	5,3-7,5	32-272	0,6-3,0
Jarosite	900°C/2h	6	80	1,1
	1000°C/2h	7	90	1,5
	1100°C/30min	8	110	1,6
	1100°C/16h	8	140	2,2
Fly ash from thermal power station	Glass	5,4-6,3	32-83	0,7-1,1
	Glass-ceramic	5,0-6,9	59-101	1,7-1,9
Fly ash from domiciliary incinerator	Glass	5,5	121	1,1
	Glass-ceramic	5,9	134	1,5
Neoparis®		5-8	70-180	1,5-3,0
Porcelained stoneware		---	---	1,5
Granite		---	43-61	1,1
Marble		---	28-84	0,5

CONCLUSION

The possibility of fabricating vitreous and glass-ceramics materials by means of thermal treatment at high temperature of industrial wastes (muds from zinc hydrometallurgy, fly ashes from thermal power plants, fly ashes and slags from domiciliary waste incineration plants) has been shown. The prepared materials exhibit useful mechanical properties to be used as building materials.

The investigated industrial wastes show low $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ rate, low CaO and MgO content and occasionally high Fe_2O_3 percentage, being necessary the use of secondary raw materials to produce a vitrified product. The optimum compositions to maximise the use of wastes included up to 60% goethite, 50% jarosite, 50% fly ash from thermal power plant and 65% fly ash from domiciliary waste incineration plants.

The glass-ceramic materials were prepared by both controlled devitrification of bulk glass and sintering of powder glass. The crystalline phases identified were pyroxene (augite, diopside), feldspar (albite, anorthite) and iron oxides. The glass-ceramics show mechanical properties better than those of conventional ceramic building materials and natural stones.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors appreciate the collaboration of Dr. L. Barbieri (University of Modena, Italy), Dr. R.D. Rawlings (Imperial College, UK) and Dr. A.R. Boccaccini (University of Ilmenau, Germany) in the accomplishment and discussion of this work.

BIBLIOGRAFÍA / REFERENCES

1. Z.Strnad. Glass-ceramic materials. Elsevier, Amsterdam, 1986.
2. G.Partridge. «An overview of glass-ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications» *Glass Technol.* **35** 3, 116-127. (1994)
3. S.S. Amritphale, M. Patel. «Utilization of red mud and fly ash for manufacturing bricks with pyrophyllite» *Silicates Industriels* **3-4** 31-34. (1987)
4. R.S. Thakur, B.R. Sant. «Utilization of red mud : Part1 I- Analysis and utilization as raw material for absorbents, building materials, catalysts, fillers, paints and pigments» *J.Sci.Ind.Res.* **42** 87-108. (1983)
5. C. Allaire. «Use of red mud for the production of aluminium reduction cell potlining refractaires» *Am.Ceram.Soc.Bull.* **72** 59-64. (1993)
6. M.C. Alonso, M.P. Luxán. Aplicaciones de las Cenizas Volantes en el Campo de la Construcción. Experiencia Española. Ed. ASINEL, PIE, IETcc, Madrid, (1995).
7. A.R. Boccaccini, M. Köpf, W. Stumpfe. «Glass-ceramics from filter dust from waste incinerators». *Ceram. Int.* **21** 231-235. (1995)
8. M. Romero, J.Ma. Rincón. «Microstructural characterization of a goethite waste from zinc hydrometallurgical process». *Materi.Lett* **31** 67-73 (1997).
9. M. Romero, J.Ma. Rincón. «Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial wastes». *J.Eur.Ceram.Soc.* **18** 2, 153-160 (1997).
10. M. Romero, J.Ma. Rincón. «Surface and bulk crystallization of glass-ceramic in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system derived from a goethite waste». *J.Am.Ceram.Soc.* **82** 5, 1313-17 (1999).
11. L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, I. Queralt, J.Ma. Rincón, M. Romero. «Glasses and glass-ceramics from coal fly ashes». *Fuel* **78** 271-276 (1999).
12. L. Barbieri, T. Manfredini, I. Queralt, M. Romero, J.Ma. Rincón. «Vitrification of fly ashes from thermal power plant stations». *Glass Technol.* **38** 5, 165-170 (1997).
13. M. Romero, R.D. Rawlings, J.Ma. Rincón. «Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration». *J.Eur.Ceram.Soc.* **19** 2049-2058 (1999).