

# Ocena możliwości zastosowania pogórnich odpadów TG3 z Turosszowa w produkcji ceramiki sanitarnej

MGR INŻ. STANISŁAW HYBNER<sup>1</sup>, DR INŻ. AGATA STEMPKOWSKA<sup>2</sup>,  
PROF. NDZW. DR HAB. PIOTR IZAK<sup>3</sup>, PROF. DR HAB. JERZY LIS<sup>3</sup>

1. „HYBNER” CERAMIKA ŁAZIENKOWA
2. WYDZIAŁ GÓRNICZWA I GEOINŻYNIERII, KATEDRA INŻYNIERII ŚRODOWISKA I PRZERÓBKI SUROWCÓW, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
3. WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, KATEDRA TECHNOLOGII CERAMIKI I MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

Zagospodarowanie odpadów mineralnych oraz problemy związane z recyklingiem to jeden z ważniejszych problemów dzisiejszych czasów, zwłaszcza w rozumieniu wymogów unijnych. Wykorzystanie mineralnych surowców odpadowych w przemyśle ceramicznym nie jest nowością, jednakże ciągle poszukuje się nowych sposobów utylizacji odpadów pogórnich, które ze względu na swoją niejednorodność i przeważnie skomplikowany skład chemiczny są technologicznie trudne do przerobienia.

Iły turosszowskie, klasyfikowane jako kopaliny towarzyszące złożom węgla brunatnego, gromadzone są w złożach wtórnych i sukcesywnie sprzedawane różnym odbiorcom. Gliny szare o symbolu TG3 są zanieczyszczone węglem (tzw. substancje węgliste) do 6%. Tak duża zawartość węgla w masie gliny jest niekorzystna, gdyż z jednej strony podczas wypalania staje się źródłem CO<sub>2</sub>, który w temperaturze powstawania fazy szklistej tworzy pory i w konsekwencji pogarsza parametry powstałego tworzywa (zwiększenie nasiąkliwości, zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej itp.), a z drugiej stwarza warunki do redukcji, np. barwiącego żelaza, tworząc tzw. czarne rdzenie. Żelazo dwuwartościowe może występować nie tylko w fazie spinelowej, ale również w postaci fazy krzemianowej zbliżonej do piroksenu (augitu) (Stoch, Wyszomirski, 2008; De la Torre, Loeres, Bastita, Monton, 1996). Surowiec taki wymaga więc wstępnego oczyszczenia, co w znacznym stopniu poprawia parametry technologiczne masy. W szczególności dotyczy to właściwości reologicznych zawiesin (Izak, Lis, Izak, Cioch, 2003; Izak, 2012; Stempkowska, Izak, Ogłaza, 2011).

## Preparatyka

Przygotowano 5 próbek mas do produkcji ceramiki sanitarnej różniących się od siebie zawartością gliny Turosszów, w zakresie od 22 do 41% przy zachowaniu porównywalnego składu racjonalnego. Składy poszczególnych mas przedstawiono w tabeli 1. Do badań wykorzystano surowce z Zakładów Ceramiki Sanitarnej – ZCS Hybner. Masa 0 jest masą porównawczą stosowaną w ZCS Hybner.

Składniki z dodatkiem upłynniaczy homogenizowano w bełtaczku ok. 0,5 godz., a następnie w młynie kulowym przez 5 godz., w wyniku czego otrzymano masy lejne o parametrach zgodnych z parametrami technologicznymi obowiązującymi w ZCS Hybner. Według tych wymogów m.in. gęstość masy lejnej stosowanej do odlewania

## Stanisław Hybner



Absolwent Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Twórca Zakładu Ceramiki Łazienkowej HYBNER, laureat wielu prestiżowych nagród i wyróżnień przyznawanych osobom wybitnie zaangażowanym w rozwój przemysłu ceramicznego w Polsce. Obecnie realizuje prace wdrożeniowe pt. *Zastosowanie pogórnich surowców odpadowych w technologii produkcji ceramiki sanitarnej*.  
stanislaw.hybner@hybner.com.pl

## STRESZCZENIE

Prezentowano wstępne wyniki badań zastosowania gliny TG3 z Turosszowa jako taniego i alternatywnego surowca do produkcji ceramiki sanitarnej. Celem było wprowadzenie jak największej ilości surowca bez pogorszenia parametrów technologicznych masy, takich jak: lepkość, ciężar właściwy, nabieranie czerepu przy zachowaniu założonego składu racjonalnego. Maksymalna ilość gliny TG3 możliwa do wprowadzenia to 37% w stosunku do wszystkich składników masy. Większa ilość tego surowca zmienia przede wszystkim skład racjonalny ustalający temperaturę wypalania tworzywa.

## SUMMARY

### The possibility of usage mine waste TG3 clay from Turosszów in sanitary ware production

In this paper preliminary results of imputing TG3 clay, such as cheap and alternative material in sanitary ware have been presented. The main purpose was to find the highest amount of TG3 clay that is possible to replace the original raw clay material for producing ceramics parts without decreasing technological parameters, such as: viscosity, density, filtration etc.

The maximum was reached on level 37% in all components ratio. The over dosage changes clay equilibrium in suspension and among others has influence on burning temperature and deformations.

**SŁOWA KLUCZOWE**  
surowce, recykling,  
ceramika

**KEYWORDS**  
raw materials, recycling,  
ceramics

Tabela 1. Skład surowcowy badanych mas

Surowiec	Masa 0 [% wag.]	Masa 1 [% wag.]	Masa 2 [% wag.]	Masa 3 [% wag.]	Masa 4 [% wag.]	Masa 5 [% wag.]
Skalenie-kwarc	40,65	34,00	41	38,5	38,5	36,75
Surowce ilaste	59,35	44,00	27,00	26,50	24,50	22,25
- w tym kaoliny	32,60	6,00	15,00	21,50	21,50	14,25
TG3	0,00	22,00	32,00	35,00	38,00	41,00

Tabela 2. Wybrane parametry technologiczne modyfikowanych mas lejnych

Parametr technologiczny	Masa 0	Masa 1	Masa 2	Masa 3	Masa 4	Masa 5
Gęstość właściwa [g/cm <sup>3</sup> ]	1,796	1,789	1,789	1,781	1,784	1,784
Pozostałość na sicie 63 μm [%]	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4
Tiksotropia	16	15	17	18	24	30

w zakładzie powinna wahać się od 1,78 do 1,82 g/cm<sup>3</sup>, pozostałość na sicie 0,063 na poziomie < 2%, natomiast wpływ z kubka Forda oscylować w granicach 2,5 min., a wskaźnik tiksotropii poniżej 25 s. W zakresie stopnia zmielenia wszystkie badane próbki mieściły się w podanej granicy (tab. 2).

Przed przelewaniem z bełtacza do młyna, masy wstępnie oczyszczano poprzez odrzucanie pływających składników węglowych. Po zmieleniu w przemysłowym młynie kulowym masy przepuszczano przez sito #200, na którym zatrzymane zostały ziarna grubsze od 0,074 mm.

Wstępne oczyszczanie miało na celu ograniczenie ewentualnych wad materiałowych spowodowanych zarówno niestabilnością układu masa ceramiczna – woda – substancje organiczne (węgiel brunatny ma właściwości liofobowe), jak i dalszych etapów produkcyjnych związanych z pirolizą węgla na etapie wypalania (duża emisja gazów) lub efektów redukcji.

### Analiza wyników badań

Dla wszystkich badanych mas lejnych określono wskaźnik lejności, wskaźnik tiksotropii, gęstość pozorną oraz czas nabierania czerepu i porównano do aktualnie stosowanej w ZCS Hybner (masa 0), tj. bez udziału gliny TG3. Rysunki 1–5 oraz tabela 2. przedstawiają porównanie wybranych parametrów poszczególnych mas.

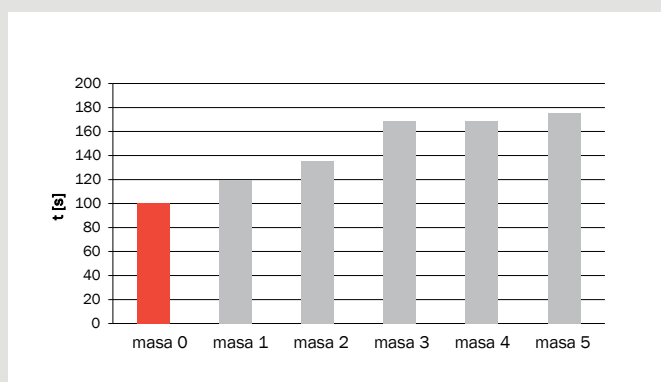
Badania wykazały, że sukcesywne wprowadzenie gliny TG3 wpływa na zmianę właściwości technologicznych ceramicznej lejnej masy sanitarnej. Na etapie przygotowania mas zmieniają się właściwości reologiczne w zawieszynie. Zaobserwowano między innymi zmianę czasu wypływu z kubka Forda w stosunku do masy produkcyjnej (rys. 1.) oraz zmianę tiksotropii (tab. 2). Generalnie jest to zmiana niekorzystna, choć mieszcząca się w wymogach zakładowych. Wynika to z faktu tworzenia się struktur przestrzennych wewnątrz zawiesziny na skutek wzrostu oddziaływań sił cząsteczkowych pomiędzy ziarnami minerałów ilastych wywołanych liofobowością mikroziaren węgla.

Masy ceramiczne z udziałem gliny TG3 odznaczają się jednak dobrymi parametrami formierskimi. Masy z zawartością tej gliny dobrze się odlewają, a grubość czerepu po 60 minutach wynosi od 62 (masa 1) do 76 mm (masa 5) i mieści się w granicach wymogu produkcyjnego. Dzięki temu czas odlewania jest stosunkowo krótki, co ma istotny wpływ na wydajność ewentualnej produkcji (rys. 2).

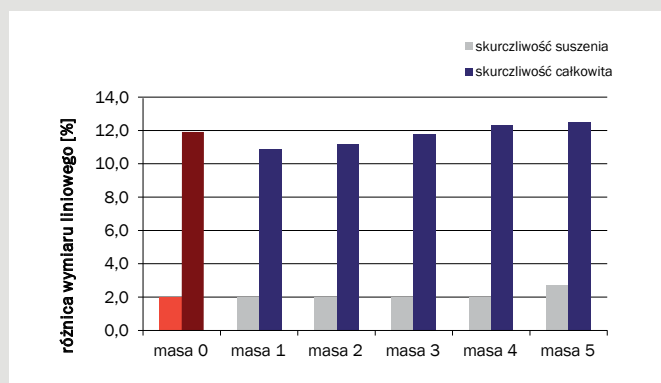
Skurczliwość suszenia badanych mas jest podobna i wynosi ok. 2%, choć podwyższona nieco wartość skurczliwości w przypadku próbki nr 5 może już generować deformacje wyrobów ze względu na zwiększoną ilość surowców plastycznych w masie (rys. 3). Odnosi się to głównie do wielkogabarytowych wyrobów, jakimi są niewątpliwie ceramiczne wyroby sanitarne.

Całkowita skurczliwość tworzyw odlewanych z modyfikowanych mas oscyluje w granicach 12% i jest również w niewielkim stopniu uzależniona od ilości wprowadzanej gliny TG3. Badania wykazały, że dodatek tej gliny na poziomie 22% wag. powoduje obniżenie się skurczliwości wypalania w stosunku do masy produkcyjnej, dopiero powyżej 38% można zaobserwować większy skurcz tworzywa, a w efekcie lepsze spieczenie masy. Generalnie wraz ze wzrostem zawartości gliny TG3 skurczliwość wzrasta, wynika to z faktu tworzenia się większej ilości fazy szklistej w tworzywie.

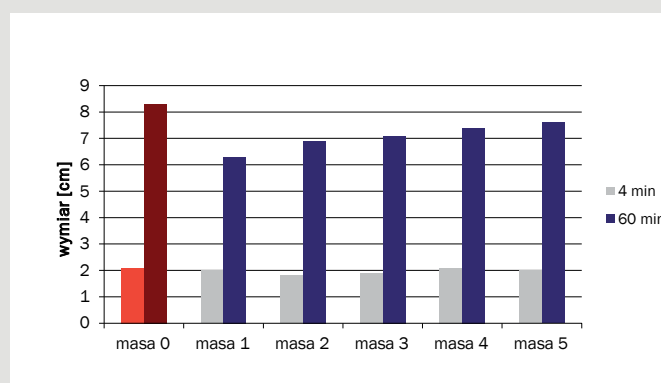
Potwierdzeniem wyżej opisanych zjawisk jest również zmiana wytrzymałości mechanicznej na zginanie ocenianych tworzyw. Ogólnie na etapie produkcyjnym



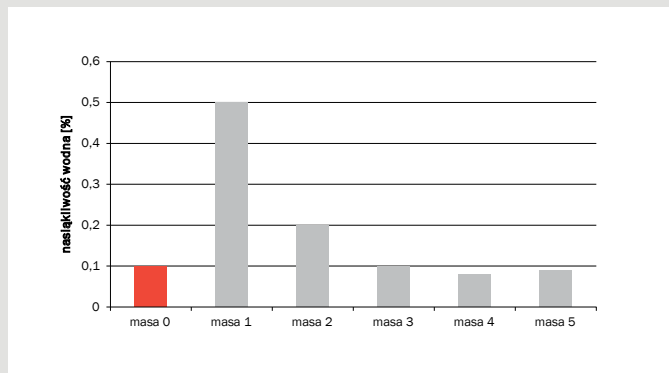
Rys. 1. Czas wypływu masy lejnej z kubka Forda



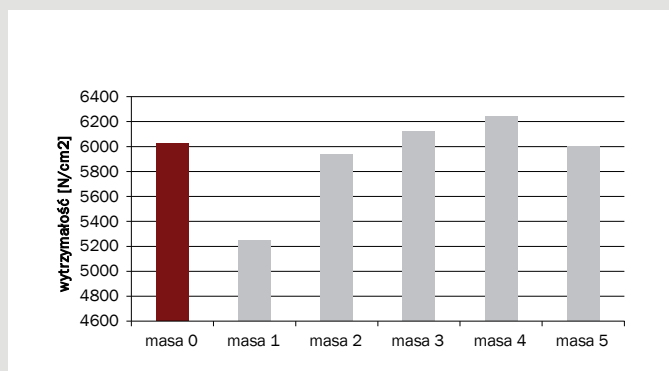
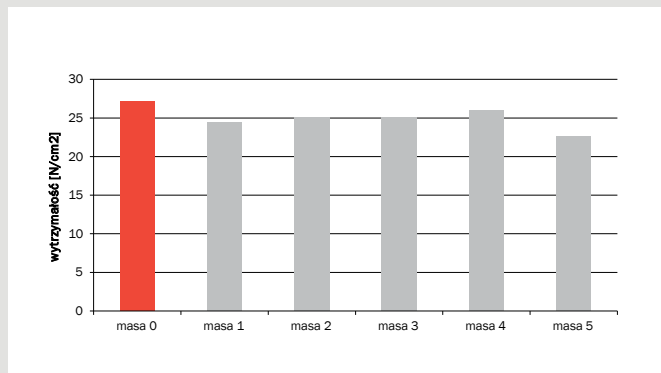
Rys. 2. Właściwości odlewnicze mas lejnych



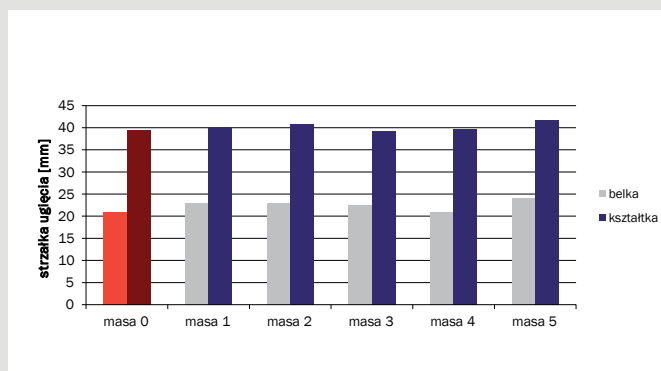
Rys. 3. Badania skurczliwości przed wypaleniem i po wypaleniu



Rys. 4. Wyniki badania wytrzymałości modyfikowanych mas na wyroby sanitarne



Rys. 5. Nasiąkliwość wodna próbek po wypaleniu



Rys. 6. Wartości strzałki ugięcia i wielkości szczelin badanych tworzyw



Rys. 7. Wyrób z masy 4: a) po wyjęciu z formy, b) poszkliwiony i c) wypalony w temperaturze 1200 °C

wytrzymałość mechaniczna analizowana jest w dwóch przypadkach. Wytrzymałość półfabrykatu po wysuszeniu (m.in. odpowiada za maksymalną możliwą do uzyskania wielkość produktu i jest szczególnie istotna w przypadku wyrobów wielkogabarytowych) oraz wytrzymałość tworzywa po wypaleniu (stanowi m.in. o jakości wyrobu i jego trwałości w późniejszym użytkowaniu).

Z tego względu wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu nie może być niższa niż 25 N/cm<sup>2</sup>. Badania wykazały, że masy 2, 3 i 4 spełniają te warunki i mogą być zastosowane w produkcji (rys. 4a). Masa 5 nie osiągnęła wymaganej wytrzymałości mechanicznej i może być stosowana tylko w ograniczonym zakresie.

Wytrzymałość mechaniczna po wypaleniu zmienia się w zależności od ilości wprowadzonej gliny TG3 do układu. Początkowo wytrzymałość próbek jest znacząco niższa w stosunku do masy produkcyjnej (masa 1), po czym rośnie, osiągając maksimum przy dodatku 38% (masa 4). Większy dodatek TG3 ma negatywny wpływ na

właściwości mechaniczne tworzywa (rys. 4b). Przyczyną jest prawdopodobnie piroliza części organicznych masy (Hybner, Stempkowska, Izak, Lis, 2011; Bernasconi, Marinoni, Pavese, Francescon, Young 2014).

W konsekwencji nasiąkliwość wodna (PN-EN ISO 10545-3) analizowanych tworzyw również zmienia się w zależności od ilości gliny TG3 (rys. 5).

W tym przypadku zaobserwowano jednakże zależność odwrotną. Najwyższą wartość nasiąkliwości wodnej tj. 0,5% zaobserwowano w przypadku masy 1 z zawartością 22% wag. alternatywnego surowca. W miarę wzrostu zawartości TG3, zdolność spiekania się tworzywa rośnie, a nasiąkliwość wodna maleje aż do 0,1% w przypadku mas 3, 4 i 5. Wynika stąd, że znajdujący się w masie węgiel pirolityczny w czasie wypalania zwiększa porowatość zamkniętą, zmniejszając wytrzymałość mechaniczną tworzywa.

Pomiary deformacji wykonano w dwojaki sposób. W pierwszym,

z każdej masy odlewano beleczkę o długości ok. 20 cm, które wysuszono, a następnie wypalono na specjalnych podporach w piecu w temperaturze 1200°C i zmierzono ich ugięcie (tzw. strzałka ugięcia). Wielkość ugięcia próbek informuje o tendencji do deformacji wyrobów podczas wypalania. Badania wykazały we wszystkich tworzywach podobną deformację nieprzekraczającą 25 mm, czyli mieściły się one w wymogach produkcyjnych. Drugi sposób to odlanie i wypalenie specjalnych kolistych kształtek, które w czasie obróbki termicznej zmieniają wielkość szczelin. Te badania również nie wykazały znaczących różnic pomiędzy tworzywami a masą produkcyjną (rys. 6).

Analizując wszystkie parametry w aspekcie maksymalnego dodatku gliny TG3, najlepsze rezultaty uzyskano dla masy 4. Masa ta zawiera 38% gliny TG3. Wyrób finalny z tej masy w postaci umywalki przedstawiono na rysunku 7.

#### Wnioski

- Badania wykazały, że istnieje możliwość zastosowania gliny TG3 z Turoszowa w ceramice sanitarnej.
- Zastosowanie gliny Turoszów TG3 nie pogarsza parametrów technologicznych masy ceramicznej na wyroby sanitarne i może przyczynić się do znacznego obniżenia jej kosztu.
- Najlepsze parametry masy uzyskano z dodatkiem 38% wag. gliny Turoszów (masa 4).
- Mniejszy udział gliny TG3 (masa 1) powoduje zaburzenie równowagi ionej w zawieszynie, co objawia się obniżeniem

wytrzymałości mechanicznej i zwiększeniem nasiąkliwości wodnej tworzywa oraz pogorszonymi właściwościami formierskimi w stosunku do masy produkcyjnej.

- W stosunku do masy produkcyjnej właściwości piroplastyczne modyfikowanych mas nie ulegają zmianie.

#### LITERATURA

- Bernasconi A., Marinoni N., Pavese A., Francescon F., Young K. (2014), *Feldspar and firing cycle effects on the evolution of sanitary-ware vitreous body*, *Ceramics International*, 40, 5, s. 6389–6398
- Brylska E., Hejmo. J. (2003), *Powstawanie i właściwości „czarnego rdzenia” w ceramicznych materiałach budowlanych*, vol. 80, s. 599-604
- De la Torre J., Lores M.T., Bastita J., Monton J.B. (1996), *Oxidation of organic matter in powdered clays at temperatures lower than dehydroxylation temperature of clays minerals*, *British Ceramic Transactions*, 95, 5, p. 149-192
- Hybner S., Stempkowska A., Izak P., Lis J. (2011), *Wykorzystanie układu topników do sporządzania mas na ceramiczne wyroby sanitarne*, „Materiały Ceramiczne”, 63, 3, s. 542-546
- Izak P. (2012), *Reologia zawiesin ceramicznych*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków
- Izak P., Lis J., Izak A., Cioch A. (2003), *Modyfikacja właściwości reologicznych zawiesin ceramicznych na bazie kaolinu KOC*, *Ceramika*, 76, s. 35-47 PN-EN ISO 10545-3
- Stempkowska A., Izak P., Ogłaza L. (2011), *Właściwości reologiczne zawiesin ceramicznych modyfikowanych krzemianami sodu, potasu i litu*, „Materiały Ceramiczne”, 63, 3, s. 547-551
- Stoch. P., Wyszomirski P. (2008), *Analiza mössbauerowska czarnego rdzenia w wybranych tworzywach ceramicznych*, *Ceramika*, 103/2, s. 1117-1124

## Mgr inż. Stefan Pawłowski

Pochodził z Przeworska. W latach 1946–1951 studiował na AGH w Krakowie (Wydział Elektromechaniczny), gdzie uzyskał tytuł magistra inżyniera elektromechanika hutniczego. Pracę zawodową rozpoczął w Centralnym Zarządzie Przemysłu Szklarskiego (Sosnowiec) na stanowisku starszego inspektora. Następnie do 1954 r. pracował w Hucie Szkła Lustrzanego w Wałbrzychu. Kierował uruchomieniem urządzeń mechanicznych, ciepłych prototypowych linii do produkcji szkła klejonego i lustrzanego.

Kolejną pracę podjął w Hucie Szkła Okiennego „Szczakowa” – pracował przy jej budowie i uruchomieniu, a następnie kierował Wydziałem Produkcji Baloników Żarówkowych.

W 1958 r. został powołany na stanowisko Głównego Inżyniera Montażu w Hucie Szkła Technicznego „Polanka” (późniejsze Krośnieńskie Huty Szkła). Nadzorował budowę oraz rozruch pieców szklarskich, montaż maszyn, urządzeń, instalacji wodnych, gazowych, elektrycznych i sprężonego powietrza.

Odbył praktyki w węgierskim przemyśle szklarskim (Zakłady „Tungsram”, Fabryka Maszyn Szklarskich, Huta Szkła Opakowaniowego w Tokod, Huta Szkła w Saoszent-Peter).

W 1960 r. został przeniesiony służbowo do budowanej Huty Szkła Walcowanego

„Jaroszewiec” na stanowisko Głównego Inżyniera Montażu. Po roku został Naczelnym Inżynierem. Nowatorski sposób pracy Stefana Pawłowskiego umożliwił Hucie eksport 50% produkcji do krajów europejskich i USA. Nowy asortyment (żaluzje ze szkła ornamentowego, szkło hartowane ornamentowe, szkło emaliowane hartowane, szkło piankowe, szyby hartowane do Fiata 125 p.) przyniósł zespołowi, w którym pracował S. Pawłowski nagrodę Ministra Budownictwa i Materiałów Budowlanych.

W 1963 r. został delegowany do Kalkuty (Indie), gdzie w dostarczonej przez Polskę hucie kierował rozruchem i uruchomieniem produkcji szkła walcowanego.

Od stycznia 1971 r. pełnił funkcję dyrektora Jaroszewieckiego Przedsiębiorstwa Budowlanego i Montażowego Przemysłu Szklarskiego „Szkłobudowa I”.

Od lipca 1971 do końca 1972 r. był zastępcą dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Szklarskiego ds. inwestycji.

W latach 1973–1976 pełnił funkcję dyrektora Zjednoczonych Zakładów Budowlanych i Maszynowych Przemysłu Szklarskiego i Ceramicznego „Vitrocemasz” (Sosnowiec). Z Jego inicjatywy, została wybudowana nowa

baza sprzętowa i wytwórnia konstrukcji stalowych „Szkłobudowa II” (Sosnowiec) oraz nowy zakład wraz z odlewnią w Fabryce Maszyn Szklarskich „Vitroma” (Piotrków Tryb.).

Uczestniczył w pracach Grupy Roboczej Szkła i Ceramiki w Komisji Maszynowej RWPG. Współpracował z Politechniką Wrocławską (Katedra Wysokich Napięć), AGH Kraków (Wydział Ceramiczny) i z filią Politechniki Śląskiej w Dąbrowie Górniczej.

W latach 1977–1995 pracował w Instytucie Szkła i Ceramiki (Kraków) na stanowisku głównego specjalisty. Nadzorował pracę Zakładu Techniki Ciepłej i Materiałów Ogniotrwałych oraz Zakładu Badań Modelowych. W 1995 r. przeszedł na emeryturę.

Prywatnie kochał Bieszczady i muzykę poważną. Był postacią wybitną, człowiekiem prawnym o dużej kulturze osobistej, cenionym fachowcem o ogromnej wiedzy i doświadczeniu. Został odznaczony Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski, Złotym i Srebrnym Krzyżem Zasługi, Medalem 30-lecia PRL oraz Złotą Odznaką - Zasłużony dla Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych.

Zmarł 5 grudnia 2013 r.

Opracowała Teresa Siekierska