

Zastosowanie szkła odpadowego w produkcji okładzinowych płytek szklanych

Glass wastes used in lining glass tiles production

SŁOWA KLUCZOWE

szklane płytki okładzinowe, szklane odpady, utylizacja

KEY WORDS

glass cladding tiles, glass waste, disposal

dr inż. Zbigniew Woźniak

Ceramika Paradyż

zwozniak@paradyz.com.pl

STRESZCZENIE

Troska o środowisko naturalne to jeden z bardzo ważnych aspektów funkcjonowania producenta płytek i dekoracji ceramicznych i szklanych, jakim jest Ceramika Paradyż Sp. z o.o. W swoich działaniach podejmuje liczne wyzwania obejmujące m.in. obszar CSR, których celem jest wzmacnianie ekologicznie pozytywnego wpływu na najbliższe otoczenie i globalnie - na redukcję obserwowanych zmian klimatycznych. Przy wsparciu funduszy unijnych w ramach Sektorowych programów B+R - Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój przy dofinansowaniu udzielonym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju i przy współpracy z Siecią Łukasiewicz Instytutem Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie producent podjął wyzwanie w postaci opracowania technologii okładzin ściennych opartych na bazie odpadu szklanego w udziale minimalnym 90%. W założeniach produkcja tzw. „płytek szklanych” wpływa m.in. na zmniejszenie zużycia gazu jak również na wykorzystanie odpadów szklanych, powstających przy produkcji szkła gospodarczego czy utylizacji kineskopów CRT. Poniższy artykuł prezentuje streszczenie prac i ich wyników, jakie uzyskano w trakcie realizacji projektu.

SUMMARY

Care for the natural environment is one of the very important aspects of the functioning of the manufacturer of ceramic and glass tiles and decorations, namely Ceramika Paradyż Sp. z o.o. In its activities, it takes up numerous challenges, including the area of CSR, the aim of which is to strengthen the ecologically positive impact on the immediate surroundings and globally - on the reduction of observed climate changes. With the support of EU funds under the Sectoral R&D programs - the Smart Growth Operational Program with co-financing from the National Center for Research and Development and in cooperation with the Łukasiewicz Network, the Institute of Ceramics and Building Materials in Warsaw, the manufacturer took up the challenge of developing a technology for wall cladding based on glass waste in a minimum share of 90%. In the assumptions, the production of the so-called „Glass tiles” affects, among others to reduce gas consumption as well as to use glass waste generated in the production of household glass or the disposal of CRT tubes. The following article presents a summary of the works and their results, which were obtained during the project implementation.

Wprowadzenie

Obserwowane na całym świecie skutki ocieplania klimatu wymuszają na organach administracyjnych państw i samorządach oraz bezpośrednio na wytwórcach dóbr materialnych podejmowanie działań o charakterze ekologicznym. Jednym z elementów takich działań jest wzrost świadomości w dziedzinie kosztów i zmian środowiskowych, dokonujących się na skutek efektów prowadzonej działalności gospodarczej, co z kolei prowadzi do zwiększenia prac recyklingowych.

Dostrzegając globalny problem zmian klimatycznych Ceramika Paradyż Sp. z o.o., w ramach działania 1.2: Sektorowe programy B+R” Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, przy dofinansowaniu udzielonym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w zakresie środków z unijnych Funduszy Europejskich Inteligentny Rozwój, wystartowała w konkursie i uzyskała środki POIR.01.02.00-00-0073/17-00 na realizację projektu: „Opracowanie i potwierdzenie ostatecznej formy innowacyjnej technologii otrzymywania na bazie wielogatunkowego szkła odpadowego pełnowartościowych, okładzinowych płytek ceramicznych, stanowiących przełom w branży”.

Projekt zakładał wykorzystanie odpadu szklanego, powstającego m.in. w hutach szkła i był realizowany w okresie od 01.10.2017 r. do 29.02.2020 r.

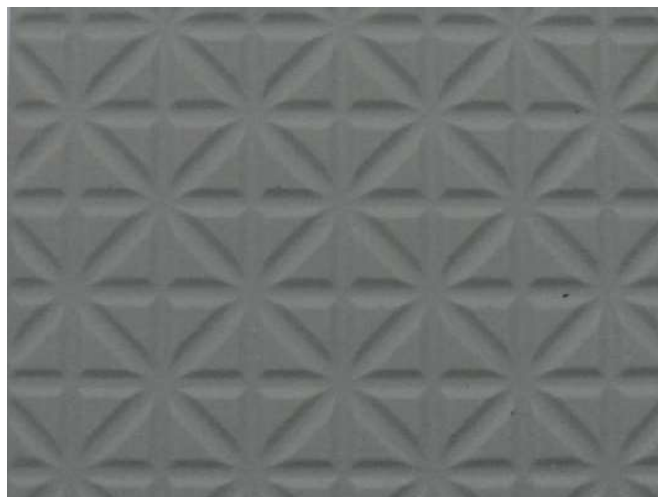
Opis prac

Podstawowym założeniem projektu było wykorzystanie odpadu szklanego na poziomie 90% udziału w składzie masy. Na potrzeby niniejszego projektu przyjęto również nazywać płytki jako „płytki szklane”. Punkt wyjścia stanowiły wyniki prac badawczych rozpoczętych wspólnie z Siecią Badawczą Łukasiewicz Instytutem Ceramiki i Materiałów Budowlanych (ICiMB) w Warszawie, w trakcie których na bazie przygotowanego granulatu szklanego uformowano płytki przez prasowanie i wypalono w ustalonych warunkach w zakładzie Ceramiki Paradyż Sp. z o.o. w Opocznie (CPO). Pozytywne wyniki z pierwszych prób wpłynęły na przygotowanie wniosku dla powyższego projektu.

Całość projektu została podzielona na cztery etapy:

Etap I – Badanie przemysłowe

Założono ustalenie parametrów fizykochemicznych odpadowego surowca szklanego, będącego wsadem do produkcji okładzinowych płytek ceramicznych, a wyniki tych prac posłużyły wyznaczeniu obszarów badawczych dla poszczególnych procesów. Korzyścią z wprowadzenia tak innowacyjnego rozwiązania miały być: zwiększenie wydajności recyklingu, zmniejszenie nakładów energetycznych poprzez znacząco niższe temperatury wypalania wyrobów, zmniejszenie zużycia gazu, zmniejszenie emisji CO₂, redukcja do minimum własnego



Fot. 1. Widok płytek wyprasowanych i wypalonych w Ceramice Paradyż Sp. z o.o. w Opocznie na bazie granulatu szklanego opracowanego w Sieci Badawczej Łukasiewicz Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie (granulat barwiony i podstawowy).

odpadu szklanego, powstającego przy produkcji dekoracji szklanych.

Przyjęty kamień milowy etapu został osiągnięty przez wypracowanie składu masy o zawartości odpadu szklanego na zakładanym poziomie 90%. Do przygotowania masy zastosowano szklany odpad producentów szkła w Polsce, a także wewnętrznych zasobów szkła odpadowego, powstającego w Zakładzie Produkcyjnym Ceramiki Paradyż Sp. z o.o. w Opocznie, będącego producentem dekoracji szklanych.

Etap II – Badania przemysłowe

Przyjęto za cel zaprojektowanie optymalnych parametrów procesu technologicznego produkcji płytek szklanych, zapewniających uzyskanie założonych parametrów w odniesieniu do wymagań przedmiotowej normy dla płytek ceramicznych. Efektem prac było ustalenie nw. procesów:

PRZYGOTOWANIE SUROWCÓW

Proces, który wykazał jak ogromne znaczenie ma jednorodność i homogenizacja wsadu młyną. W zależności od potencjalnego dostaw-

Tab. 1. Karta charakterystyki właściwości fizykochemicznych badanych szkieł odpadowych.

KARTA CHARAKTERYSTYKI BADANYCH SZKIEŁ ODPADOWYCH

Parametry fizykochemiczne	Rodzaje szkła			
	CRT	R	G	T
1. Parametry procesu topliwości [°C]				
- początek kurczenia	574	Niewidoczny	Niewidoczny	Niewidoczny
- początek rogów	771	760	770	772
- punkt beczi	795	790	790	806
- punkt kuli	870	827	Nie utworzył się	830
- punkt półkuli	980	890	845	982
- początek rozplywu	1046	940	900	1012
2. Współczynnik rozszerzalności cieplnej WRC [10⁻⁶/K]	8,3207	8,2497±	8,2600	8,1261
3. Wskaźniki promieniotwórczości naturalnej				
- Stężenie potasu SK	1871,6 ±124,63 Bq/kg	1421,98 ±90,26 Bq/kg	1116,65 ±73,21 Bq/kg	42,63 ±20,05 Bq/kg
- Stężenie radu SRa	85,18 ±11,59 Bq/kg	10,93 ± 5,06 Bq/kg	10,17 ±4,57 Bq/kg	6,83 ± 4,49 Bq/kg
- Stężenie toru STh	36,50 ±4,96 Bq/kg	1,94 ± 2,24 Bq/kg	2,38 ±2,03 Bq/kg	0,82 ± 2,06 Bq/kg
- f1	1,08 ± 0,07	0,51 ± 0,04	0,41 ±0,02	0,04 ±0,01
- f2	85,18 ±11,59 Bq/kg	10,93 ±5,06 Bq/kg	10,17 ±4,57 Bq/kg	6,83 ±4,49 Bq/kg
4. Analiza chemiczna [%]				
SiO ₂	62,5	72,81		72,08
Al ₂ O ₃	2,54	0,182		0,486
Fe ₂ O ₃	0,052	0,014		0,053
TiO ₂	0,374	0,100		0,126
Na ₂ O	7,14	10,22		12,27
K ₂ O	7,08	5,02		0,106
Li ₂ O	0,070	brak		brak
CaO	1,04	5,10		10,02
MgO	0,363	0,028		3,94
ZnO	0,367	2,26		brak
CuO	0,0008	brak		brak
PbO	0,196	0,003		brak
BaO	8,65	1,75		brak
SrO	6,924	brak		brak
ZrO ₂	0,950	brak		brak
Sb ₂ O ₃	0,260	brak		brak
B ₂ O ₃	brak	1,62		brak
Strata prażenia	0,729	0,300		0,312

cy, jego systemu magazynowania szklanych odpadów produkcyjnych i charakteru produkcji podstawowej wielkość nadawy krytycznie wpływała na dokonanie zasypu i możliwości uruchomienia młyna. Na pewnym etapie bezwzględnie konieczne okazało się wprowadzenie kolejnych, dodatkowych działań w postaci kruszenia odpadu szklanego, w celu ujednorodnienia wielkości odpadowych elementów szklanych. Odpowiednie przygotowanie nadawy pozwoliło ostatecznie na dokonanie zasypu młyna na demonstracyjnym ciągu produkcyjnym, ale jednocześnie znacząco wpłynęło na wzrost kosztów przedsięwzięcia.

MIELENIE

Do realizacji procesu mielenia na tym etapie wykorzystano młyn kulowy o pojemności 200. litrów z wykładziną ceramiczną i krzemionymi mielnikami. Skład zasypu przygotowano przy proporcjach odpowiednio: masa szkła : masa mielników : masa wody i ustalono jako 1:1,25:0,53. W wyniku mielenia, w tym przypadku w młynie zakładu ICiMB w Warszawie, uzyskano parametr końcowy procesu mielenia o uziarnieniu $D(v, 0,9)$ o wartości 28-32 μ m.

Parametry zawiesiny po mieleniu:

Czas wypływu z kubka Forda nr 4 – 40-46 sek.
Gęstość zawiesiny – 1,7-1,8 kg/cm³

OTRZYMYWANIE GRANULATU

W etapie drugim do produkcji granulatu wykorzystano suszarnię rozpyłową ICiMB o temperaturze na wlocie do suszarni 450-460°C i temperaturze wylotu suszarni 123-126°C.

Parametry granulatu:

Uzyskano granulaty o wilgotności 6,1%. Standardowe wilgotności powinny zawierać się w granicach od 4,4% do 6,7%.
Gęstość nasypowa >0,82 g/cm³ – granulometria granulatu z testów laboratoryjnych metodą półtechniczną – osiągnięto wartości porównywalne z parametrami granulatu produkcyjnego, ale wymagały dalszej korekty.

PRASOWANIE

Do wykonania pomiarowych płytek laboratoryjnych w ICiMB wykorzystano prasę o nacisku 700kN. Proces prasowania przeprowadzono przy ciśnieniu zbliżonym do standardowych ciśnień produkcyjnych w technologii gresu szklawionego. Proces eksperymentalnie powtórzono również w CPO, w trakcie próby na linii demonstracyjnej mozaiki prasowanej, gdzie nacisk jednostkowy wynosił 324kG/cm².

WYPALANIE

Na tym etapie prac, proces wypalania przygotowanych w ICiMB i CPO próbek, prowadzono m.in. w elektrycznym piecu laboratoryjnym przy następujących temperaturach ostrej strefy wypalania: od 790°C do 810°C. Cykl pracy pieca zaczynał się od temperatury otoczenia i kończył na dojściu do wystudzenia komory pieca do ok. 100°C.

Tab. 2. Parametry fizyko-chemiczne wyrobów wykonanych na bazie opracowanej masy szklanej.

Parametry fizykochemiczne	Wartość
skurcz po wypaleniu	11,04 -12,35%
siła łamiąca w zależności od grubości płytek	959,11 – 2405,56 N
wytrzymałość na zginanie zależnie od grubości płytek	35,12 – 59,57 MPa
odporność na szok termiczny	spełnia

odporność na pęknięcia włoskowate	spełnia
klasa odporności na płamienie	min. 3
odporność na środki domowego użytku	klasa A
odporność na zasady i kwasy o małym stężeniu	klasa LA

Zakładając możliwość ograniczonego wykorzystania odpadowej masy szklanej, podjęto również próby ewentualnego wykorzystania jej jako dodatku do mieszanki standardowej, co w oczywisty sposób odbiegało od podstawowych założeń, ale było alternatywną opcją wykorzystania odpadu szklanego. W ramach prac zweryfikowano dodatek 10% i 20% masy szklanej do standardowej masy gresowej.

Tab.3. Zestawienie wyników badań wpływu dodatku odpadów płytki szklanej do masy ceramicznej płytki gresowej – badanie na płytkach wyprasowanych w CPO.

Oznaczenie próby	Zawartość % odpadu	Temperatura wypalania 1150°C	Temperatura wypalania 1170°C	Temperatura wypalania 1200°C
		Wytrzymałość na zginanie N/mm ²	Wytrzymałość na zginanie N/mm ²	Wytrzymałość na zginanie N/mm ²
GR 0	0	53,53	53,30	52,76
GR 10	10	65,06	56,79	48,69
GR 20	20	34,84	33,17	30,77



Fot. 2. Przykłady płytek szklanych z dodatkiem 10% i 20% do masy standardowej.

Wyniki badań wskazały na możliwość wykorzystania odpadu szklanego jako dodatku do masy gresowej w ilości 10% co wskazuje, że opracowana technologia mieści się w obszarze gospodarki obiegu zamkniętego. Z uwagi na podstawowy cel projektu nie podejmowano dalszych kroków w kierunku częściowego dodatku masy szklanej.

Etap III – Prace rozwojowe

Celem była modyfikacja linii produkcyjnej istniejącej w zakładzie produkcyjnym CPO w taki sposób, aby możliwe było na niej wytworzenie serii próbnej innowacyjnych płytek ceramicznych o parametrach uzyskanych w toku badań laboratoryjnych. Ponieważ Zakład Ceramiki Paradyż Sp. z o.o. jest producentem m.in. jednokrotnie wpa-

Tab.4. Zestawienie wyników badań wpływu dodatku odpadów płytki szklanej do masy ceramicznej płytki gresowej – badanie na beleczkach w ICiMB.

Oznaczenie próby	Zawartość % odpadu	Temperatura wypalania 1150 °C		Temperatura wypalania 1170 °C		Temperatura wypalania 1200 °C	
		Siła nacisku [N]	Wytrzymałość na zginanie N/mm ²	Siła nacisku [N]	Wytrzymałość na zginanie N/mm ²	Siła nacisku [N]	Wytrzymałość na zginanie N/mm ²
GR 0	0	705,22	71,35	612,18	64,70	632,06	63,94
GR 1	10	802,55	74,75	699,10	66,40	619,10	55,96
GR 2	20	388,83	44,34	330,81	40,82	380,26	35,42

lanych płytek ceramicznych małych formatów od mozaiki z kostką 23x23mm do płytek formatu 198x398mm, pozwoliło to na wybór optymalnego dla przyszłej produkcji rozwiązania produktowego.

Wykonane próby dowiodły, że najkorzystniejsza będzie mozaika, która z racji swego charakteru eliminuje kilka problemów produkcyjnych, np. ogranicza wpływ właściwości masy na planimetrię wyrobu gotowego.

Etap III dotyczył także potwierdzenia w warunkach operacyjnych możliwości wyprodukowania pełnowartościowych wyrobów o parametrach zgodnych z wymaganiami stawianymi standardowym okładzinowym wyrobem ceramicznym.

W trakcie prac projektowych tego etapu rozpatrywano dekorowanie przyszłych wyrobów w kilku różnych wariantach:

- standardowe obecnie drukowanie cyfrowe,
- barwienie w objętości masy oraz barwienie poprzez aplikację cienkiej warstwy zabarwionej tej samej odpadowej, „szklanej” masy ceramicznej.
- aplikowanie natryskiem pistoletowym farb metalicznych: złota i srebra,
- zastosowanie sitodruku,
- dekorowanie z wykorzystaniem technik laserowych.

Z końcem maja 2019 roku dokonano pierwszego zasypu surowców w skali przemysłowej na pilotażowym ciągu, zlokalizowanym w zakładzie Ceramiki Paradyż Sp. z o.o. w Tomaszowie Mazowieckim. Ze względu na stwierdzone problemy z jednorodnością surowca nadawy wystąpiła konieczność wprowadzenia dodatkowej operacji wstępnego kruszenia stłuczki szklanej. Znaczącym utrudnieniem była również ogromna różnorodność kolorystyki fragmentów szklanych i ich grubość.



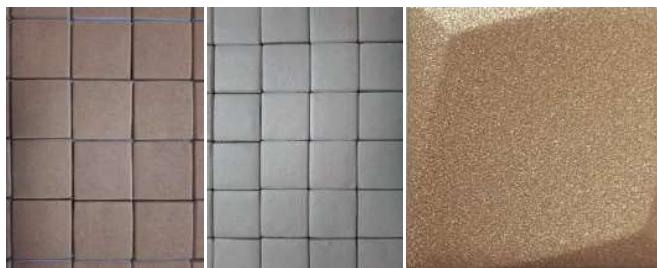
Fot. 3. Surowiec wtórny z huty szkła.

Proces przemiału prowadzono w sposób nadzorowany, zarówno podczas zasypu, aby ocenić zagrożenia BHP związane z załadunkiem młyna, jak i w zakresie pomiaru parametrów lejwa i na końcu samego granulatu. Uzyskano ok. 20 ton granulatu szklanego, przeznaczonego do wykonania testów prasowania i dekorowania.



Fot. 4. Przykłady wyrobów z drukiem cyfrowym.

Do pierwszych testów dekorowania wybrano techniki druku cyfrowego oraz aplikację pistoletem farb metalicznych 6FS4532MET (srebrna) oraz 6FS4492MET (złota), opracowanych na potrzeby tego projektu przez ICiMB w Warszawie. Już pierwsze przedruki wyrobów drukiem cyfrowym oceniono pozytywnie.



Fot. 5. Przykłady wyrobów na bazie odpadowej masy szklanej, wykonanych przy użyciu aplikacji pistoletem. Po stronie prawej efekt dekoracji farbą złotą po modyfikacji składu.

W przypadku farb metalicznych wyniki jakościowe po pierwszych próbach uznano za wystarczająco pozytywne i podjęto dalsze prace w celu zapewnienia właściwych parametrów fizykochemicznych nowych materiałów oraz warunków ich nanoszenia. Oczywiście wymagało to wydłużenia czasu prób laboratoryjnych.

Pomimo obiecujących wyników z farbami, z uwagi na szeroką dostępność w zakładzie do cyfrowych technik aplikacyjnych, do dalszych prac przyjęto stosować w pierwszej kolejności druk cyfrowy.

Realizacja kamieni milowych dla etapu III

W pełni uzyskano zdolność linii demonstracyjnej do realizacji w warunkach operacyjnych technologii umożliwiającej produkcję innowacyjnej płytki ceramicznej – w tym przypadku mozaiki prasowanej ze

szkła odpadowego.

W zakładzie Ceramiki Paradyż w Tomaszowie Mazowieckim – zakład „Tomaszów 1”, uruchomiono ciąg pilotażowy do wytworzenia masy lejnej i granulatu, opartych na opracowanym uprzednio składzie, a w zakładzie Ceramiki Paradyż Sp. z o.o. w Opocznie przygotowano i potwierdzono możliwość produkcji mozaiki prasowanej na bazie wytworzonego granulatu. Jako kryterium osiągnięcia celów jakościowych przyjęto uzyskanie krytycznych funkcjonalności procesu technologicznego, zgodnych z przewidywaniami badań laboratoryjnych, umożliwiających produkcję płytek ceramicznych, o co najmniej wskazanych poniżej minimalnych parametrach:

- nasiąkliwość średnia - $\leq 0,5\%$ (norma PN-EN ISO 10545-3:1999),
- wytrzymałość na zginanie – min. 35 N/mm² (norma PN-EN ISO 10545-4:2012),
- siła łamiąca – min. 1300 N (norma PN-EN ISO 10545-4:2012),
- mrozoodporność – zerowa ilość spękanych płytek 100 cykli (norma PN-EN ISO 10545-12:1999).

W tym przypadku cel nie został w pełni osiągnięty. Głównymi przyczynami braku jego realizacji, przy kwalifikacji płytek w grupie B_{1a}, były:

- niestabilność właściwości masy odpadowej, umielonej w warunkach przemysłowych, przy silnej zależności tej cechy od udziału składników organicznych, a także od grubości samej płytki. Najkrócej mówiąc, otrzymany produkt w postaci płytek mozaiki o grubości 6mm nie zapewniał osiągnięcia wyników wytrzymałościowych, natomiast zwiększanie wymiarów i grubości wyrobów wpływa negatywnie na planimetrię produktów.

Ponieważ wyniki realizacji prac rozwojowych w Etapie III nie potwierdziły osiągnięcia wszystkich zakładanych wartości normatywnych dla wyrobu gotowego, z przyczyn merytorycznych odstąpiono na tym etapie od prowadzenia badań mrozoodporności z zachowaniem możliwości jej późniejszej weryfikacji.

Tab.5. Wyniki badań mechanicznych w niskich temperaturach

Parametr	Wartość zakładana	Wartość uzyskana
Nasiąkliwość wodna %	$\leq 0,5\%$	TAK
Wytrzymałość na zginanie N/mm ²	>35	TAK
Siła łamiąca N	min. 1300	NIE
Mrozoodporność	Wymagana	TAK

Zasadniczo w **etapie IV** celem była optymalizacja procesów przygotowania granulatu i produkcji wyrobów gotowych na ciągu demonstracyjnym. Brak pełnej realizacji kamieni milowych etapu III w oparciu o regulamin POIR oraz zapisy umowy nałożyły na wykonawcę obowiązek zgłoszenia zakończenia i zamknięcia projektu.

Wnioski

1. Potwierdzono możliwość wykorzystania szkła odpadowego do projektowania i produkcji płytek szklanych jako wyrobów zgodnych z wymaganiami normatywnymi, z jednoczesnym wskazaniem bardzo wysokich wymagań dla czystości oraz powtarzalności właściwości fizykochemicznych surowców z recyklingu.
2. Wykonane prace potwierdziły znaczący wpływ konieczności ujednorodnienia nadawy na generowanie dodatkowych kosztów, stawiając pod znakiem zapytania ekonomiczny skutek przedsięwzięcia.
3. Otrzymane w ramach prac projektowych rezultaty potwierdziły możliwość uzyskania wyrobów gotowych na bazie opracowanego zestawu, jednak ze względu na odniesienie do norm dotyczących wyrobów o odmiennej charakterystyce, wystąpiła konieczność rezygnacji z kontynuacji projektu.



dr inż. Zbigniew Woźniak, MBA
Absolwent Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na kierunku Inżynieria Materiałowa oraz Wydziału Elektrotechniki, Elektroniki, Informatyki i Automatyki Politechniki Łódzkiej. Absolwent studiów podyplomowych Executive Master of Business Administration (MBA) w Collegium Humanum Szkole Głównej Menedżerskiej w Warszawie. Główny Technolog w zakładzie Ceramiki Paradyż Sp. z o.o. w Opocznie, wspólnie z kilkusobowym zespołem pełni nadzór technologiczny przy produkcji płytek, dekoracji ceramicznych, dekoracji szklanych, mozaiki prasowanej i ciętej oraz mozaiki szklanej. Odpowiada m.in. za bezpośrednie wdrożenia nowych technologii i wyrobów oraz optymalizację realizowanych procesów technologicznych.

