

Szkła kolorowe dla małych producentów szkielek artystycznych

DR INŻ. ANNA A. KUŚNIERZ, DR INŻ. MAGDA KOSMAL, MGR INŻ. AGNIESZKA MARCZEWSKA

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
ODDZIAŁ SZKŁA I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH W KRAKOWIE

Wprowadzenie

Oprócz niewątpliwych korzyści dla środowiska wynikających z recyklingu materiału odpadowego, jakim jest stłuczka szklana z recyklingu [1], można również mówić o korzyściach ekonomicznych wynikających z obniżenia kosztów wytworzenia 1 kg szkła, wprowadzając do zestawu surowiec odpadowy w postaci oczyszczonej stłuczki szklanej [2]. Przykładowo: średnia ilość energii potrzebnej do wytopu 1 kg masy szklanej z zestawu surowcowego to ok. 20 950 kJ, czyli 5,81 kWh/kg [3]. Przyjmując, że 1 kWh kosztuje 0,25 zł [4], koszt energii na wyprodukowanie 1 kg masy szklanej to 1,45 zł. W przypadku zastosowania znaczących ilości stłuczki z recyklingu, koszt ten spada do ok. 0,2 kWh/kg [4], czyli wynosi 0,05 zł. Koszt surowców szklarskich do wytopienia 1 kg masy szklanej dobrej jakości, według średnich cen w 2015 roku, to ok. 1,80 zł (w zależności od składu). Jeśli zastąpimy ok. 60% zestawu stłuczka (jej koszt w zależności od jakości to ok. 40 euro za 1 mg) uzyskamy zysk nawet ok. 1 zł na kilogramie gotowej masy szklanej.

W ogólnym bilansie obecność stłuczki w zestawie szklarskim oszczędza wyczerpujące się złoża surowców pierwotnych aż o 30% na 1 mg wytopionego szkła [3], dodatkowo poprawia relację faza gazowa – masa szklana podczas samego wytopu masy szklanej [5]. Minusem tego rozwiązania jest potencjalne zanieczyszczenie stłuczki bezbarwnej szkłem kolorowym (normy to zawartość: do 1% szkła zielonego, do 1,5% szkła bursztynowego, do 0,5% szkła szarego), metalami (do 0,001%), czy ceramiką (do 20 g). Firmy recyklingowe poddają oczyszczaniu pozyskaną stłuczka, ale mimo stosowania coraz lepszych technologii separacji niemożliwe jest uzyskanie całkowicie bezbarwnego surowca.

Część doświadczalna

Obserwując współczesną produkcję szkielek, można zauważyć, że ogromna większość z nich (blisko 90%) to szkła z układu $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$. Uwzględniając powyższe informacje, do badań użyto modelowego szkła o składzie chemicznym [% mas.]: 73% SiO_2 , 1% Al_2O_3 , 10% CaO , 2% MgO i 14% Na_2O . Skład ten odwzorowuje szeroką grupę szkielek komercyjnych o minimalnej liczbie składników. Do laboratoryjnych wytopów szkła modelowego użyto typowych, technicznych surowców stosowanych w przemysłowym procesie topienia szkielek, uzupełniając zestaw tlenkami barwiącymi. Reprezentatywne próbki przedstawiono w tabeli 1. Klarowanie przeprowadzono siarcem. Surowiec w postaci stłuczki szklanej pochodził z firmy zajmującej się dostarczaniem tego surowca do hut

SŁOWA KLUCZOWE

szkło kolorowe, stłuczka szklana, recykling

KEYWORDS

colourful glass, cullet, recycling

dr inż. Anna A. Kuśnierz



Adiunkt w Zakładzie Technologii Szkła, Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie. Zajmuje się badaniami fizycznymi szkła, prowadzi pracownię chromatograficzną. W obszarze jej zainteresowań naukowych szczególne miejsce zajmuje faza gazowa w szkłe i procesy z nią związane.
e-mail: a.kusnierz@icimb.pl

STRESZCZENIE

Technologia produkcji szkielek kolorowych barwionych w masie znana jest od dawna. Szkła te różnią się na tyle składem chemicznym, że nie możemy ich łączyć w dowolny sposób bez zwrócenia uwagi na ich parametry fizykochemiczne. Producenci szkielek kolorowych wykorzystywanych komercyjnie nie udostępniają składów produkowanych szkielek z uwagi na konkurencję, dlatego przeprowadzono próbę opracowania alternatywnych i tanich szkielek kolorowych umożliwiających dowolne połączenia kolorystyczne, wykorzystując surowiec zastępczy, jakim jest stłuczka szklana z recyklingu.

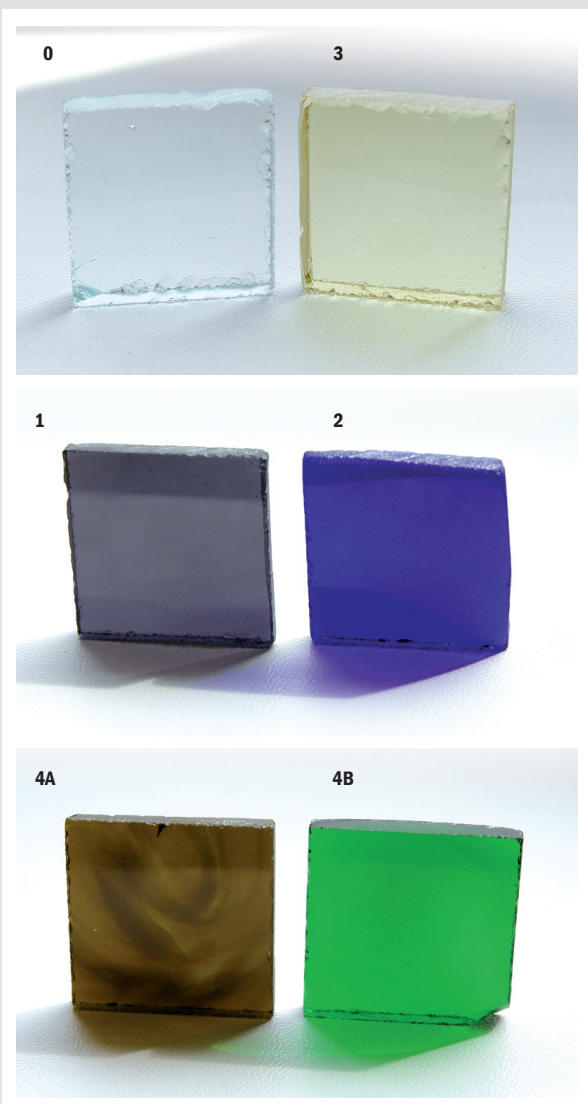
SUMMARY

Coloured glasses for small producers of art glass

The production technology of coloured glasses is known for a long time. The aforementioned glasses differ in chemical composition to such a degree, that we cannot combine them in any way, without having in mind their physical and chemical parameters. Manufacturers of coloured glasses, which are widely used commercially, do not provide compositions of the produced glasses. The project was to create an alternative and cheap coloured glasses, which allow any colour combinations, using waste material, in particular glass cullet from recycling.

Tab. 1. Zawartość tlenków barwiących na 100g zestawu.

Zawartość tlenków barwiących	CoO	NiO	Fe ₂ O ₃	CuO	CeO ₂	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO ₂
	[g]							
Szkoło bazowe	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0,013	0,12	0,3	-	-	-	-	-
2	0,1	-	-	0,25	-	-	-	-
3	-	-	-	-	2,5	-	3,0	-
4A	-	-	-	-	-	0,3	-	0,2
4B	-	-	-	0,3	-	0,5	-	-



Rys. 1. Barwne szkła otrzymane z zastosowaniem 60% szkła z recyklingu.

o następującym uśrednionym składzie chemicznym [% mas.]: 72,7% SiO₂, 1,6% Al₂O₃, 10,6% CaO, 1,3% MgO i 13,0% Na₂O.

Zestawy sporządzano ręcznie przez odważanie każdego ze składników zestawu na elektronicznej wadze laboratoryjnej z dokładnością do 0,01 g, a następnie dokładne ich rozdrobnienie i wymieszanie. Przygotowywano zestawy w ilościach odpowiadających 150 g szkła. Wytop zestawów surowcowych przeprowadzono w elektrycznym piecu komorowym produkcji szwedzkiej ENTECH, typ ECF 20-16. Przygotowane zestawy zasypywano w odstępach czasowych małymi porcjami w temp. 1200°C. Zestaw przetrzymywano

w temperaturze 1450°C przez okres 4 godzin. Wytopy prowadzono w atmosferze powietrza. Wytopioną masę szklaną wlewano na płytę żeliwną. Wszystkie otrzymane szkła odprężono w komorowym piecu elektrycznym typu POK-70 w temperaturze 540°C.

Wyniki

W wyniku wytopów otrzymano bezbarwne szkło modelowe oraz szereg szkieł barwnych. Barwa otrzymanych szkieł, przy zastosowaniu standardowych ilości dodatku tlenków barwiących pozwala na rozszerzenie gamy kolorystycznej. Przykłady wytopowanych próbek szkieł przedstawiono na rysunku 1.

Najważniejsze parametry fizykochemiczne szkła modelowego przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Właściwości fizykochemiczne szkła modelowego.

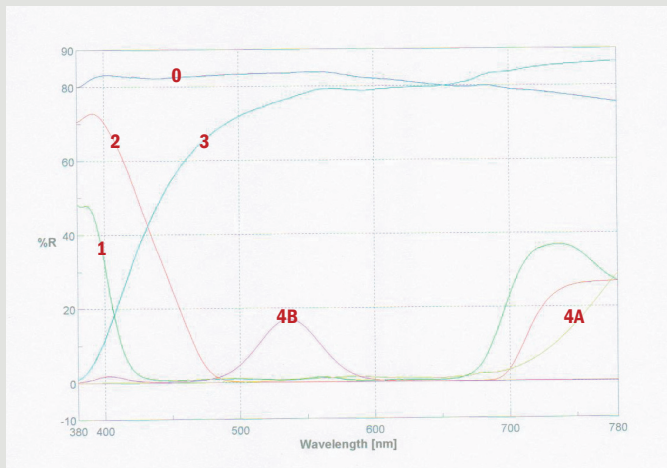
Właściwość	Wartość	Sposób uzyskania danej
Gęstość ρ [g/cm ³]	2,4833	Wartość zmierzona metodą piknometryczną
Współczynnik załamania światła n_D	1,5191	Wartość zmierzona refraktometrem laboratoryjnym RL3
Współczynnik rozszerzalności liniowej α_{20-400} [$\times 10^{-7}$ K ⁻¹]	92,7	Wartość zmierzona metodą dylatometryczną
Temperatura transformacji T _g [°C]	557,4	Wartość wyznaczona graficznie z krzywej dylatometrycznej
Liczba Abbe'a	59	Wartość obliczona matematycznie
Moduł Younga E [GN/m ²]	71,0	Wartość zmierzona metodą ultradźwiękową
Temperatura mięknięcia wg Littletona: T _{log1} = 7,65 [°C]	725	Wartość zmierzona wg PN-79/B-13112
Temperatura topienia: T _{log1} = 2 [°C]	1446	Wartość obliczona matematycznie
Temperatura wyrobowa: T _{log1} = 3 [°C]	1191	Wartość obliczona matematycznie
Zakres temperatur wyrobowych: $\Delta T_{log1} = (3-7.65)$ [°K]	466	Wartość obliczona matematycznie

Dodatkowo określono podstawowe współrzędne barwy mające istotny wpływ na wizualny odbiór gotowego wyrobu. Uzyskane charakterystyki barwne (procedura DIN 5033) przedstawia tabela 3 oraz rysunek 2.

Przestrzeń barw L*a*b* jest opisana jako trójwymiarowy system współrzędnych. Koordynata a* przedstawia udział barwy zielonej lub czerwonej w analizowanej barwie, przy czym odcienie koloru zielonego mają wartość ujemną, a odcienie koloru czerwonego – wartość dodatnią. Koordynata b przedstawia udział barwy niebieskiej lub żółtej w analizowanej barwie, przy czym odcienie koloru

Tab. 3. Wyniki spektrofotometryczne – współrzędne barwy.

Próbka	Źródło światła A		Obserwator 2°	
	Y [%]	L*	a*	b*
Szko bazowe	82,78	92,92	-1,49	0,03
1	0,80	7,23	-0,67	-5,49
2	0,17	1,54	39,80	-84,68
3	77,96	90,76	0,12	17,44
4A	0,91	8,22	4,67	13,73
4B	6,42	30,45	-54,65	31,82



Rys. 2. Krzywe spektrofotometryczne przykładowych szkieł. (Wavelength = długość fali).

niebieskiego mają wartość ujemną, a odcienie koloru żółtego – wartość dodatnią. Zaś koordynata L opisuje jasność barwy [6, 7]. O ile współrzędne a^* i b^* poszczególnych szkieł potwierdzają ocenę wizualną barw, o tyle w przypadku jasności barw (L^*) występują nieznaczne różnice, jeśli porównamy je do przepuszczalności całkowitej (Y) otrzymanych próbek.

Szko bazowe jest z założenia bezbarwne i jego przepuszczalność w zakresie światła widzialnego utrzymuje się na poziomie ok. 80%. Wprowadzenie do szkła bazowego tlenków CeO_2 oraz TiO_2

powoduje stopniowy wzrost transmisji w zakresie od 380 nm do 550 nm, powyżej których jest ona porównywalna do parametru szkła bazowego. Natomiast zawartość mieszaniny tlenków CoO , NiO , Fe_2O_3 powodują wytłumienie transmisji w zakresie od ok. 420 nm do 660 nm, gdzie poziomu transmisji zbliża się do 0%. Bardzo podobnie zachowuje się szkło z dodatkiem tlenków CoO oraz CuO – w tym przypadku okna transmisji występują w przedziałach 380 nm do ok. 480 nm oraz powyżej 690 nm. W szklach o barwie zielonej dodatek tlenków obniżył poziom transmisji najsilniej w całej grupie topionych szkieł. Mieszanina tlenków CuO i Cr_2O_3 spowodowała nieznaczną transmisję na poziomie kilku procent przy długości fali ok. 400 nm. W zakresie 490 nm do 590 nm zaobserwowano wzrost transmisji do ok 18%, a następnie całkowite jej wygłuszenie. W przypadku zastosowania mieszaniny tlenku Cr_2O_3 z MnO_2 przepuszczalność na poziomie 28% jest widoczna jedynie w zakresie powyżej 700 nm.

Podsumowanie

Topienie szkieł barwnych z tak dużą ilością szkła pochodzącego z recyklingu, pomimo obaw dotyczących jakości uzyskanego wyrobu końcowego, jest jak najbardziej możliwe oraz bardzo korzystne z punktu widzenia ekonomii. Bazując na prezentowanym składzie chemicznym, można dowolnie łączyć barwne szkła bez obaw o jakość połączeń, powtarzalność barw czy ich paletę. Niedrogie szkła bazujące na stłuczce pochodzącej z recyklingu mogą stanowić dobry zamiennik kolorowych szkieł uzyskanych w całości z surowców naturalnych.

LITERATURA:

- [1] *Recykling szkła*, red. W. Pawłowski, L. Stoch, Poznań 1995
- [2] Kuśnierz A. (2011), *Stłuczka szklana – kłopotliwy odpad czy cenny surowiec*, „Świat Szkła”, nr 1, 40–43
- [3] Pikon K., Gatnar M. (2009), *Uciążliwość środowiskowa recyklingu szkła*, „Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska”, 611/1, 1–20
- [4] http://www.tauron.pl/sitecollectiondocuments/tpe_f_taryfa_abcdor.pdf (dostęp: 21.09.2015)
- [5] Kuśnierz A. (2012), *Wpływ zwiększonej zawartości surowców zastępczych na fazę gazową w procesie topienia masy szklanej*, „Szkło i Ceramika”, nr 6, 15–19
- [6] TIF Revision (ang.). Adobe Developers Association (dostęp: 23.05.2013)
- [7] Modele i przestrzenie koloru, *Przestrzeń Lab. Elementy grafiki komputerowej*. (dostęp: 18.12.2013)

Szanowni Państwo,

Serdecznie zapraszamy wszystkich do zamówienia prenumeraty naszego dwumiesięcznika. Szczegółowe informacje można znaleźć na stronie internetowej www.szklo-ceramika.pl/prenumerata.

Gwarantujemy wiele ciekawostek ze świata nauki, sztuki i przemysłu. Przypomnimy wybitne postaci, przedstawimy historyczne miejsca. Równie gorąco zachęcamy wszystkich pracowników naukowych do nadsyłania propozycji artykułów naukowych zarówno w języku polskim, jak i angielskim.

Artykuły naukowe w naszym czasopiśmie są recenzowane i otrzymują 7 pkt. w ocenie MNiSW. Artykuły naukowe są indeksowe w bibliograficznych bazach danych: Pol-Index, Index Copernicus JML, BazTech i BazEkon.

Więcej informacji można znaleźć na stronie internetowej www.szklo-ceramika.pl.

Redakcja

Tel. +22 549 97 86, 739 292 707; e-mail: redakcja@szko-ceramika.pl

S+C
Szkło i Ceramika

7 PKT
w ocenie MNiSW