



SANITSER

SANITSER - LIFE12 ENV/IT/001095

Action D1

Articles on Ceramic World Review

Author: Minerali Industriali, SE.TE.C.

Date: December 2014



The use of waste materials in sanitaryware production

D.M. Fortuna, E. Martini, A. Fortuna - SE.TE.C (Civita Castellana, Italy)

E. Salvaia, D. Tabacchi - Minerali Industriali (Novara, Italy)

A. Pavese - Università degli Studi di Milano, Italy

Produrre sanitari con materiali di scarto

The Life Sanitser project was launched in July 2013 as a partnership between four companies: Minerali Industriali, SE.TE.C., G.E.M.I.C.A. and LCE (Life Cycle Engineering). The aim of the project is to design and develop a new kind of vitreous sanitaryware (VSW) body and a new glaze for the sanitaryware industry using recycled raw materials such as soda lime glass (SLG) cullet and secondary raw materials such as scrap granite and fired pieces.

The project has two main goals:

- a) to introduce recycled and secondary materials into the vitreous sanitaryware body in a percentage of between 15% and 40%; this will enable the body firing temperatures to be lowered by 80-100 °C, thereby reducing production costs;
- b) to improve environmental sustainability of the ceramic production process through energy saving, reduction in CO₂ emissions and protection of natural resources.

Recycled and secondary raw materials, supplied and analysed by Minerali Industriali, will be introduced into the body formulations by Setec, which will have the task of developing a vitreous china body with chemical, physical and rheological characteristics that are identical to those of the traditional body used in the production process but with a firing temperature 80-100 °C lower. G.E.M.I.C.A. will be responsible for introducing waste SLG glass and scrap granite into the glaze formulations. Naturally, these formulations must have precise dilatometric characteristics in order to fit properly with the new bodies, as well as specific colorimetric characteristics to ensure an aesthetic result in line with current standards. Replacing quartz and feldspar with scrap glass and granite would allow the firing temperature of the VSW to be reduced from 1230-1250 °C to 1140-1180°C. This would also cut emissions of CO₂ in the firing process. The reduction in environmental impact and production costs deriving from the introduction of these new products (body and glaze) will be calculated by LCE by means of a Life Cycle Assessment.

Phase 1: Studying the raw materials to be used in the project

Phase 1 of the Sanitser project involved studying the raw materials to be used in the project and then introducing them into the standard vitreous china body formulations. This was done in a sequence of steps. The first step was to analyse the raw materials to be introduced into the vitreous

Il progetto Life Sanitser, iniziato nel luglio del 2013, nasce dalla collaborazione di quattro aziende, Minerali Industriali, SE.TE.C., G.E.M.I.C.A. e LCE (Life Cycle Engineering). Scopo del progetto è studiare e sviluppare un nuovo impasto ceramico di vitreous china (VSW) e un nuovo smalto per l'industria dei sanitari, che utilizzi materie prime di riciclo quali il rottame di vetro (SLG) e materie prime di recupero quali il rottame di granito e di pezzi cotti. Il progetto ha due obiettivi fondamentali:

- a) inserire materiale di riciclo e recupero in una percentuale variabile dal 15% al 40% nell'impasto di vitreous per sanitari; questo permetterà di ridurre le temperature di cottura degli impasti stessi di 80-100 °C, con una conseguente riduzione dei costi di produzione;
- b) migliorare la sostenibilità ambientale del processo produttivo ceramico, grazie al risparmio energetico, alla riduzione delle emissioni di CO₂ e alla salvaguardia delle risorse naturali.

Le materie prime di riciclo e di recupero, fornite e caratterizzate da Minerali Industriali, verranno inserite nelle formulazioni degli impasti da Setec, che avrà il compito di sviluppare un impasto di vitreous del tutto simile, nelle proprietà chimico-fisiche e reologiche, all'impasto tradizionale usato in produzione, ma, a differenza di quest'ultimo, con una temperatura di cottura inferiore di 80-100 °C. G.E.M.I.C.A. avrà invece il compito di inserire il rottame di vetro SLG e il rottame di granito nelle formulazioni dello smalto. Ovviamente, queste ultime dovranno avere determinate caratteristiche dilatometriche per avere il giusto accordo con i nuovi impasti, ma anche colorimetriche per garantire una resa estetica in linea con gli attuali standard. La sostituzione dei quarzi e dei feldspati con il rottame di vetro e con il rottame di granito permetterebbe la diminuzione delle temperature di cottura di produzione del VSW da 1230-1250°C a 1140-1180 °C. Questa diminuzione comporterebbe anche la riduzione delle emissioni di CO₂ correlate al processo di cottura; la quantificazione della diminuzione degli impatti ambientali e la riduzione dei costi di produzione dovuti all'introduzione di questi nuovi prodotti (impasto e smalto) verrà effettuata attraverso il Life Cycle Assessment, di cui è incaricata LCE.

Fase 1: Studio delle materie prime da impiegare nel progetto

La fase 1 del progetto Sanitser prevede lo studio delle materie prime da impiegare nel progetto e il loro successivo inserimento nelle formulazioni di base per un impasto di vitreous china. Il lavoro si è quindi sviluppato in fasi consequenziali. Il primo

**ASK FOR
SHORT-TERM
DELIVERY**

contact@turbomach.com



QUICK AND EASY POWER SOLUTIONS

Energy in all we do

Turbomach gas turbine packages (from 1 to 22 Megawatts) offer unmatched advantages:

Easy installation and integration, maximum reliability, and maintenance convenience. Each package is functionally complete with all main and auxiliary systems fully assembled. The whole package is tested in our factory to guarantee outstanding quality, saving you time and money. All components of the package are proven and standardised to guarantee the highest possible availability.

www.turbomach.com



Turbomach
A Caterpillar Company

ous china body and glaze in order to eliminate or reduce the percentage of hard materials (quartz and feldspars) in the formulations of traditional ceramic bodies.

This first article provides an initial qualitative analysis of the raw materials of greatest interest to the project. In the next issue of Ceramic World Review we will publish the chemical analyses and the formulations used.

Quartz is a vitally important material for the production of vitreous china and is introduced in a percentage of between 20% and 28% by weight. It performs a number of functions:

1. By virtue of its non-plastic nature, it corrects (reduces) plasticity.
2. It increases the whiteness level of the finished product as it normally contains only small quantities of iron and titanium.
3. It allows the coefficient of expansion of the body to be varied.
4. It increases the vitrification temperature of a body.
5. It partially combines with feldspathic glass to form mullite, which together with the residual quartz makes up the mechanical structure of the ceramic body and determines its ability to withstand deformation during firing.

Silica SiO_2 may occur in various crystal forms (quartz, tridymite, cristobalite), but may also exist as amorphous silica. The stability of the various phases depends on the sintering temperature, but this alone rarely gives rise to allotropic transformations. The formation of these phases is also aided by the presence of alkali and alkali earth elements originating from the other phases of the ceramic body, while particle size also has a big impact on the reaction kinetics of the quartz fraction.

Of all the possible transformations of quartz, the one that is of industrial interest is the transition quartz $\alpha \rightarrow \beta$, which occurs at 573 °C with an abrupt change in volume. If this does not occur uniformly over the entire volume of the piece, it may result in breakage of the ceramic body. This aspect has a major impact on the sanitaryware firing and re-firing curve.

The quartz selection criteria are:

- Silica content > 96%,
- Alkali content < 0.2%,
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ content < 0.2%.

The quartz particle size distribution curve is another important factor to consider. In particular, the quantity of particles larger than 60 μm should be low (<2%). Conversely, an excessive particle fineness may affect the rheological properties of the slip during the casting process, as well as the thickness forming time and body shrinkage.

Feldspars, or fluxes, serve to lower the vitrification temperature of bodies as they form a vitreous phase at a much lower temperature than would otherwise be possible. Fluxes promote vitrification of vitreous china bodies and reduce their porosity. During firing, the vitreous mass created by the fluxes has a twofold action:

- it interacts with free silica and with the clay materials, facilitating the process of mullitization;
- it closes the pores in the ceramic body, thereby increasing its density and compactness.

Due to their non-plastic nature, the fluxes in the liquid slip display similar behaviour to that of quartz, in other words they act as leaning agents.

step è stato quello della caratterizzazione delle materie prime da introdurre nell'impasto di vitreous china e nello smalto, con lo scopo di eliminare e/o ridurre la percentuale dei "duri" (quarzi e feldspati) nelle formulazioni degli impasti ceramici tradizionali. In questo primo articolo viene presentata una prima analisi qualitativa delle materie prime più interessanti ai fini del progetto. Sul prossimo numero di Ceramic World Review si riporteranno le analisi chimiche e le formulazioni impiegate.

Il **quarzo** è un materiale di primaria importanza per l'impasto di porcellana sanitaria, nel quale viene introdotto con percentuali variabili dal 20% al 28% in peso. Svolge diverse funzioni:

1. Corregge la plasticità; essendo un materiale non plastico la diminuisce;
2. Aumenta il grado di bianco del prodotto finito, dato che normalmente non contiene che piccole quantità di ferro e/o titanio;
3. Permette di variare il coefficiente di dilatazione dell'impasto;
4. Aumenta la temperatura di greificazione di un impasto;
5. Combinandosi, in parte, con il vetro feldspatico, dà luogo alla formazione di mullite che, unitamente al quarzo residuo, costituisce la "struttura portante" del corpo ceramico che contrasta la deformazione dello stesso durante la cottura.

La silice SiO_2 può presentarsi secondo varie forme cristalline (quarzo, tridimite, cristobalite), ma può esistere anche come silice amorfa. La stabilità delle diverse fasi dipende dalla temperatura di sinterizzazione, ma raramente questa da sola può provocare tali trasformazioni allotropiche. A coadiuvare la formazione di queste fasi influisce la presenza di elementi alcalini e alcalino-terrosi apportati dalle altre fasi dell'impasto ceramico e dalla granulometria che incide molto sulle cinetiche di reazione della porzione quarzosa.

Di tutte le possibili trasformazioni del quarzo, quella che interessa industrialmente è il passaggio da quarzo $\alpha \rightarrow \beta$, che avviene a 573 °C con una brusca variazione di volume; quest'ultima, se non avvenisse in modo uniforme su tutto il volume del pezzo, potrebbe provocare la rottura del corpo ceramico. Questo aspetto condiziona enormemente la curva di cottura e ricottura dei sanitari.

I criteri di selezione del quarzo sono:

- Contenuto in silice >96%,
- Contenuto in alcali <0.2%,
- Contenuto in $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ <0.2%.

La curva granulometrica del quarzo è un altro fattore importante da considerare: in particolare, è bene che la quantità di particelle superiori ai 60 μm sia bassa (<2%). D'altra parte, un'eccessiva finezza delle particelle può condizionare il collaggio in termini di controllo delle proprietà reologiche della barbotina, così come il tempo di formazione dello spessore e il ritiro dell'impasto.

I **feldspati**, o fondenti, servono ad abbassare la temperatura di greificazione degli impasti, in quanto formano una fase vetrosa a temperature molto più basse di quelle che invece sarebbero necessarie senza il loro impiego. L'azione dei fondenti permette la vetrificazione degli impasti di porcellana sanitaria ed una riduzione della porosità. Durante la cottura, la massa vetrosa generata dai fondenti esplica una duplice azione:

- interagisce con la silice libera e con i materiali argillosi, favorendo il processo di mullitizzazione;
- chiude i pori dell'impasto, aumentando la densità e la compattezza del corpo ceramico.



The fluxes most widely used in industry are feldspars and feldspathoids, which are normally used in quantities of between 15% and 22% of vitreous china bodies. Potassium feldspar is currently considered the ideal flux for ceramic as it has a very wide melting range. And the wider the melting range the greater the firing uniformity in fired pieces. This has considerable advantages as the high viscosity of the potash glass allows for a high degree of vitrification without the risk of product deformation during the firing stage. Whereas potassium feldspar melts at 1150 °C, pure sodium feldspar melts at 1118 °C to form a less viscous glass with a narrower melting range than potassium feldspar. One factor that plays a fundamental role in determining the transformation temperatures of a feldspar is its particle size distribution: finer particles shift the firing curve towards lower temperatures. It is advisable for 40-55% of feldspar particles to be smaller than 10 µm. To ensure a good white colour, the $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ content should not exceed 0.3%.

To choose whether to use a sodium feldspar or a potassium feldspar, two characteristics should be considered:

- Sodium feldspar ensures good vitrification at lower temperatures than potassium feldspar.
- Potassium feldspar gives the body greater resistance to deformations over a wider temperature range than sodium feldspar.

In particular, bodies with potassium feldspar have a vitrification range of about 50 °C compared to 25-30 °C with sodium feldspar. It should be stressed that all the characteristics of feldspars during firing are affected in terms of intensity and kinetics by the size of the particles, especially in the case of rapid cycles with high heating rates.

In ceramic sanitaryware production a 5-8% percentage of defective fired vitreous china pieces are used (ground and reintroduced into the bodies without modification), taking the name of pitcher. This **ceramic scrap** is introduced into the vitreous china bodies as a partial substitute for the quartz. Its use is often justified by economic and environmental considerations. By reusing industrial waste in the production cycle, it is possible to reduce disposal costs and to partially replace more expensive materials. However, the use of this material is also beneficial from a technological viewpoint:

- As ceramic scrap consists of ground waste, it also contains the glaze that covered the pieces and is therefore not completely inert. Consequently it has a slight fluxing action that allows the feldspar content of the body to be reduced while maintaining the same degree of vitrification.
- Due to its high alumina content (23-24% by weight), the introduction of ceramic scrap into the body allows the vitrification/deformation ratio to be optimised, if used to suitably replace quartz and feldspar.
- By using scrap in place of a portion of the quartz it is possible to vary the coefficient of expansion of the body and above all to mitigate the negative impact of $\alpha \rightarrow \beta$ quartz transformation, especially in the case of rapid firing cycles.
- The choice of suitable particle sizes and quantities of chamotte may enable the rheological properties of the slip and the casting times to be partially adjusted.

Nella barbotina liquida i fondenti, essendo non plastici, hanno un comportamento simile a quello del quarzo, agiscono cioè da smagranti.

I fondenti più usati nell'industria sono i feldspati e i feldspatoidi, solitamente impiegati in quantità variabili dal 15% al 22% negli impasti di porcellana sanitaria. Il feldspato potassico è a tutt'oggi considerato il fondente ideale per la ceramica perché è caratterizzato da un intervallo di fusione molto esteso, e, maggiore è l'intervallo di fusione del feldspato, maggiore è l'uniformità della cottura nei pezzi cotti. I vantaggi sono notevoli, in quanto l'alta viscosità del vetro potassico permette di ottenere elevati gradi di vetrificazione senza il rischio di fenomeni di deformazione del prodotto in fase di cottura.

Il feldspato potassico puro è caratterizzato da una fusione a 1150 °C mentre il feldspato sodico puro fonde a 1118 °C, dando un vetro meno viscoso, caratterizzato da un intervallo di fusione più ristretto rispetto al feldspato potassico. Un fattore che gioca un ruolo fondamentale nella determinazione delle temperature di trasformazione di un feldspato è la sua distribuzione granulometrica: particelle più fini spostano la curva verso temperature più basse. È consigliabile che un feldspato abbia dal 40-55% delle sue particelle più piccole di 10 µm. Il contenuto in $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ non dovrebbe superare lo 0,3% per garantire un buon colore bianco.

Per scegliere se usare un feldspato sodico o uno potassico occorre considerare due caratteristiche:

- Il feldspato sodico garantisce una buona greificazione a temperature più basse rispetto al feldspato potassico;
- Il feldspato potassico, rispetto al sodico, conferisce all'impasto una maggiore resistenza alle deformazioni in un più ampio intervallo di temperatura.

In particolare, impasti col feldspato potassico possiedono un intervallo di vetrificazione pari a circa 50 °C, valore che si riduce a 25-30 °C se il feldspato è sodico. È bene ribadire che tutte le caratteristiche dei feldspati in cottura sono condizionate, nell'intensità e nella cinetica, dalla granulometria delle particelle, soprattutto se si parla di elevata velocità di riscaldamento e quindi di cicli rapidi.

Nella produzione di ceramica sanitaria, si utilizza una percentuale variabile dal 5-8% di pezzi cotti di vitreous china difettati (macinati e reintrodotti come tal quale negli impasti), che prendono il nome di pitcher. Il **rottame ceramico** va inserito negli impasti di vitreous-china in parziale sostituzione del quarzo. Il suo impiego è spesso giustificato da ragioni di ordine economico, ma anche ecologico: si tratta infatti di un riutilizzo nel ciclo produttivo di uno scarto industriale che permette non solo di risparmiare i costi di smaltimento, ma anche di sostituire parzialmente materiali più costosi. In realtà, l'impiego di questo materiale è interessante anche per altri motivi di natura tecnologica:

- Il rottame ceramico non è un materiale completamente inerte in quanto, essendo costituito da scarti macinati, contiene anche lo smalto che rivestiva i pezzi; possiede quindi una leggera azione fondente che può consentire di diminuire il contenuto di feldspati nell'impasto a parità del grado di vetrificazione.
- L'introduzione del rottame ceramico nell'impasto, grazie all'alto valore del contenuto di allumina (23-24 wt%), permette di ottimizzare il rapporto greificazione/deformazione, se opportunamente sostituito al quarzo e al feldspato.
- L'impiego di rottame al posto di parte del quarzo permette di variare il coefficiente di dilatazione dell'impasto e soprattutto di attenuare l'effetto della trasformazione quarzo $\alpha \rightarrow \beta$ e i relativi effetti negativi soprattutto nel caso di cicli rapidi di cottura.
- La scelta delle granulometrie e quantità di chamotte adatte può consentire di regolare parzialmente le proprietà reologiche della barbotina e i tempi di colaggio.



The Life Sanitser project

D.M. Fortuna, E. Martini, A. Fortuna - SE.TE.C (Civita Castellana, Italy)

E. Salvaia, D. Tabacchi - Minerali Industriali (Novara, Italy)

A. Pavese - Università degli Studi di Milano, Italy

Il progetto **Life Sanitser**

The Life Sanitser project, organised as a partnership between Minerali Industriali, Setec, G.E.M.I.C.A. and LCE (Life Cycle Engineering), aims to design and develop a new kind of vitreous sanitaryware (VSW) body and a new glaze for the sanitaryware industry using recycled raw materials such as soda lime glass (SLG) cullet and secondary raw materials such as scrap granite and fired pieces. The project began in July 2013 and will have a duration of four years.

This article continues the description of the project that began in Ceramic World Review no. 108, where we discussed its goals and the potentially most interesting raw materials. This article looks at the chemical analyses and formulations used.

Analysis of substitute raw materials

Recycled glass. The recycled glass (SLG, or soda lime glass) adopted in the Sanitser project originates from treatment systems capable of recovering the portion of glass originating from separated urban waste that would otherwise be sent to landfill. Following the primary separation process carried out on glass collected from recycle bins, there remains a portion of glass mixed with impurities, dirt and other materials that makes up almost 20% of the initial quantity. This corresponds to a quantity of around 200,000 tons/year which can thus be recovered and used in place of conventional raw materials.

The waste glass originating from primary recycling plants consists mainly of silica and Na and Ca oxides. Its chemical composition is therefore similar to that of natural fluxes such as sodium feldspar ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), making SLG an excellent candidate for partially or totally replacing this material in the production of ceramic sanitaryware.

Other raw materials. Besides SLG glass, the experiments in the Sanitser project also used a number of special glasses (recycled TV screens, lamps and neon tubes, borosilicate glass) which due to their chemical characteristics (BaO , B_2O_3 , etc.) are suitable for introduction into glaze formulations. These formulations must be revised according to the new time-temperature cycles established for bodies containing SLG.

In order to replace traditional raw materials with 40-50% recycled raw materials, the following products were also

Il progetto Life Sanitser, nato dalla collaborazione di Minerali Industriali, Setec, G.E.M.I.C.A. e LCE (Life Cycle Engineering) è finalizzato a studiare e sviluppare un nuovo impasto ceramico di vitreous china (VSW) e un nuovo smalto per l'industria dei sanitari, che utilizzi materie prime di riciclo quali il rottame di vetro (SLG) e materie prime di recupero quali il rottame di granito e di pezzi cotti.

Iniziato nel luglio 2013, ha una durata di quattro anni.

In queste pagine prosegue la descrizione della ricerca, iniziata su Ceramic World Review n. 108 con la presentazione degli obiettivi e una prima analisi qualitativa delle materie prime più interessanti ai fini del progetto. In questo articolo si riportano le analisi chimiche e le formulazioni impiegate.

Analisi prime delle materie prime sostituenti

Il vetro riciclato. Il vetro riciclato (SLG: soda lime glass) utilizzato per il progetto Sanitser proviene da sistemi di trattamento in grado di recuperare la parte di vetro della raccolta differenziata dei rifiuti urbani che altrimenti verrebbe avviata a discarica.

Infatti, dopo il trattamento di separazione primario effettuato sul vetro proveniente dalle campane, rimane una quota di vetro mista ad impurità, sporcizia ed altri materiali prossima al 20% della quota iniziale, e pari a circa 200.000 t/anno, che può essere in questo modo recuperata e valorizzata in sostituzione alle materie prime tradizionali.

Il vetro di scarto derivante dagli impianti di riciclaggio primario è costituito principalmente da silice e ossidi di Na e Ca. In quest'ottica la sua composizione risulta essere chimicamente simile a quella di fondenti naturali come il feldspato sodico, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, il che rende il SLG un ottimo candidato per sostituire quest'ultimo parzialmente o totalmente nella produzione di ceramica per sanitari.

Altre materie prime. Oltre al vetro SLG, trovano impiego nella sperimentazione del progetto Sanitser anche alcuni vetri speciali (dal recupero di schermi tv, lampade, neon, vetro borico) che, grazie alle loro caratteristiche chimiche (BaO , B_2O_3 ecc.), possono essere introdotti invece nelle formulazioni degli smalti; quest'ultime dovranno essere riviste sulla base dei nuovi cicli tempo-temperatura definiti per gli impasti contenenti SLG.

Al fine di raggiungere una percentuale di sostituzione delle materie prime tradizionali con materie prime riciclate compre-

included in the body formulations:

- BVC-VF ceramic scrap (100% pre-consumer recycled, as defined in point 7.8.1.1 c of standard UNI EN ISO 14021): Minerali Industriali has facilities capable of recycling ceramic scrap in Italy, Europe and Latin America; the ceramic scrap is duly recovered, crushed and ground to be later reused as a component of ceramic raw material, either on its own or as part of a mixture.
- feldspar F60PB (100% pre-consumer recycled, as defined in point 7.8.1.1 c of standard UNI EN ISO 14021): sodium-potassium feldspar deriving from the recovery and treatment of ornamental stone processing waste at the historic quarries in Montorfano (white granite) and Baveno (pink granite), in the region to the north of Lake Maggiore.
- Flos 7 VF sand: ventilated feldspathic-kaolinitic sand, produced entirely by treating quartz-feldspar sands from the quarry at Florinas (Sassari).

Preliminary studies

To verify the possibility of using scrap glass, studies were conducted to determine its influence on the high-temperature behaviour of bodies.

The analysis focused on the influence of SLG in the phase transformations that occur during the thermal treatment and laid the foundations for the subsequent study to de-

TAB. 1 - ANALYSIS OF THE SUBSTITUTE RAW MATERIALS
Analisi delle materie prime sostituenti

Oxides (wt%)	Product			
	BVC-VF	F60PB-VF	Flos 7	SLG glass
SiO ₂	70.80	77.10	85.40	71.70
Al ₂ O ₃	22.00	13.00	7.30	2.70
Fe ₂ O ₃	0.60	0.10	0.10	0.42
TiO ₂	0.40	0.02	0.01	0.07
CaO	0.70	1.10	0.50	9.49
MgO	0.25	0.08	0.05	2.00
K ₂ O	1.40	4.70	6.00	1.01
Na ₂ O	3.60	3.40	0.20	12.4
L.o.l.	0.25	0.30	0.30	0.11
Grainsize >75 µm	<3%	2%	2%	2%

sa tra 40-50%, sono state inserite nelle formulazioni degli impasti anche i prodotti descritti di seguito:

- rottame ceramico BVC-VF (100% riciclato pre-consumatore, come definito dal punto 7.8.1.1 c della normativa UNI EN ISO 14021): Minerali industriali dispone di impianti in grado di riciclare il rottame ceramico in Italia, Europa e America Latina; il rottame ceramico viene regolarmente recuperato, frantumato e macinato, per poi essere riutilizzato, da solo o in miscela, come componente della materia prima ceramica.
- feldspato F60PB (100% riciclato pre-consumatore, come definito dal punto 7.8.1.1 c della normativa UNI EN ISO 14021): feldspato sodico-potassico derivante dal recupero e dal trattamento degli scarti della lavorazione della pietra ornamentale, ottenuta dalle cave storiche di granito bianco Montorfano e rosa Baveno, nella zona a nord del lago Maggiore.
- Sabbia Flos 7 VF: sabbia feldspatico-caolinitica ventilata, deriva interamente dal trattamento delle sabbie quarzo-feldspatiche della miniera di Florinas (Sassari).

Studi preliminari

Per verificare la possibilità di impiego del vetro di scarto sono stati eseguiti studi che hanno permesso di definirne l'influenza nel comportamento ad alta temperatura degli impasti.

L'analisi si è focalizzata sull'influenza del SLG nelle trasformazioni di fase che si riscontrano durante il trattamento

TAB. 2 - COMPOSITIONS OF THE FOUR MIXTURES USED
Composizione delle quattro miscele utilizzate

Sample	Mineralogical phases			
	Kaolin	Quartz	Feldspar	SLG glass
G0	50	28	22	0
G32	50	28	15	7
G50	50	28	11	11
G100	50	28	0	22

termine the ideal time-temperature cycle.

The techniques used were High Temperature X-Ray Powder Diffraction in-situ (HT-XRPD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The study was conducted by Minerali Industriali in cooperation with the University of Milan.

For this purpose, various glass/body mixtures were produced, consisting of raw materials supplied by Minerali Industriali (quartz, feldspar, clay, SLG) with different glass and feldspar contents.

The compositions of the four mixtures used for the preliminary study are shown in table 2, while table 3 shows the chemical compositions of SLG glass and of the various mixtures of raw materials.

The mixtures underwent thermal treatment.

Note that all the samples containing SLG displayed the formation of cristobalite, which crystallises at around 1100°C. At higher temperatures its behaviour depends on the SLG content: in sample G32 it dissolves whereas in G100 it continues to crystallise. In sample G100,

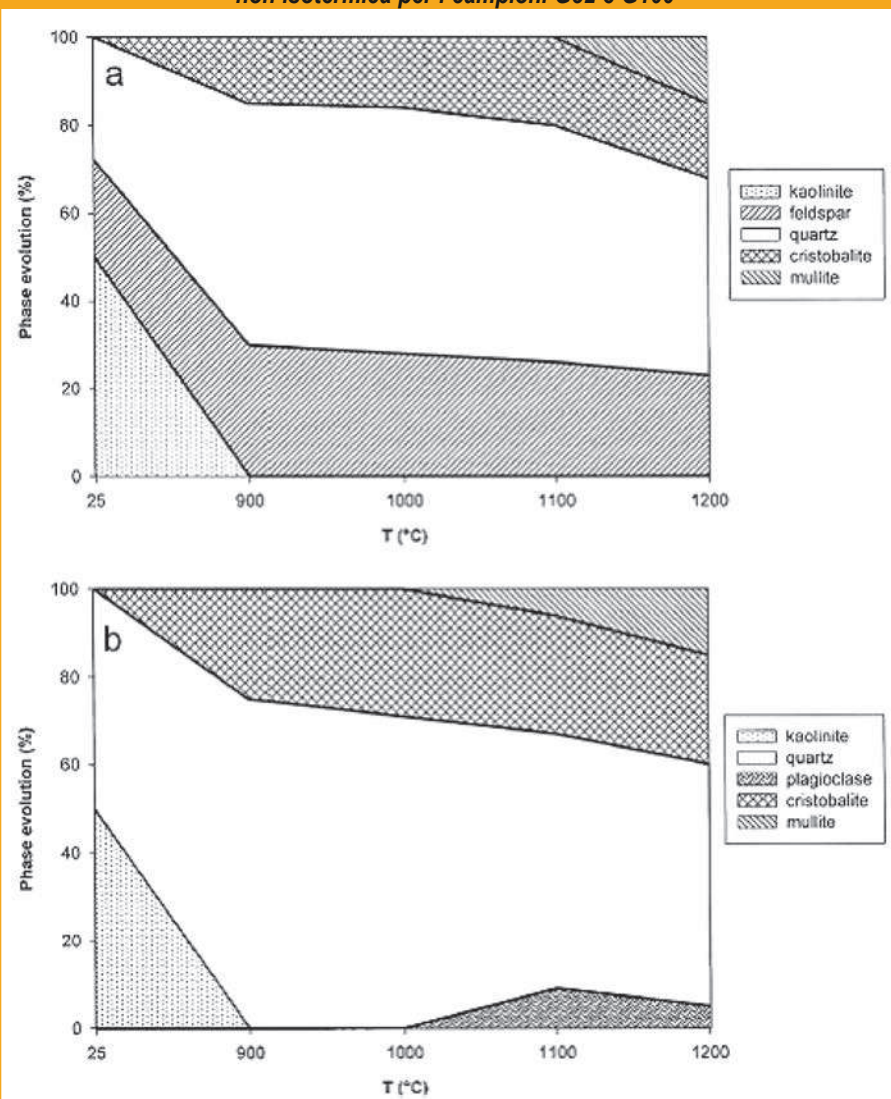
TAB. 3 - CHEMICAL COMPOSITIONS OF SLG GLASS AND OF THE VARIOUS MIXTURES OF RAW MATERIALS

Composizioni chimiche del vetro SLG e delle diverse miscele di materie prime

Oxides (wt%)	Sample				
	SLG glass	G0	G32	G50	G100
SiO ₂	71.70	66.9	67.1	67.3	67.9
Al ₂ O ₃	2.70	21.9	21.9	20.8	19.2
Fe ₂ O ₃	0.42	0.58	0.59	0.60	0.62
TiO ₂	0.07	0.29	0.28	0.27	0.25
CaO	9.49	0.55	1.10	1.35	1.56
MgO	2.00	0.20	0.31	0.38	0.43
K ₂ O	1.01	0.98	1.03	1.06	1.15
Na ₂ O	12.4	2.07	2.30	2.45	2.74
L.o.I.	0.11	6.48	6.45	6.44	6.19
Sum	99.9	99.95	99.96	100.05	100.04

FIG. 1 - MAIN CRYSTALLINE PHASES THAT ARISE DURING THE NON-ISOTHERMAL HEATING RAMP FOR SAMPLES G32 AND G100.

Principali fasi cristalline sviluppate durante la rampa di riscaldamento non isoterma per i campioni G32 e G100



termico e ha fornito le basi per il successivo studio atto a determinare il ciclo tempo-temperatura ideale.

Le tecniche utilizzate sono state High Temperature X-Ray Powder Diffraction in-situ (HT-XRPD) e Scanning Electron Microscopy (SEM). Lo studio è stato effettuato da Minerali Industriali in collaborazione con l'Università degli Studi di Milano.

A questo scopo sono state prodotte diverse miscele vetro/impasto costituite con materie prime fornite da Minerali Industriali (quarzo, feldspato, argille, SLG), nelle quali variano progressivamente i contenuti di vetro e feldspato.

La composizione delle quattro miscele utilizzate per lo studio preliminare sono quelle riportate in tabella 2, mentre in tabella 3 sono presentate le composizioni chimiche del vetro SLG e delle diverse miscele di materie prime.

Le miscele così costituite sono state trattate termicamente.

Si nota che tutti i campioni contenenti SLG presentano la formazione di cristobalite, che cristallizza a circa 1100°C. Per temperature superiori il comportamento di quest'ultima dipende dal contenuto di



HITO TECHNICAL INDUSTRIES, S.L.

Bolas y revestimientos de alúmina de alta densidad
High density alumina balls and lining bricks

www.hito.es

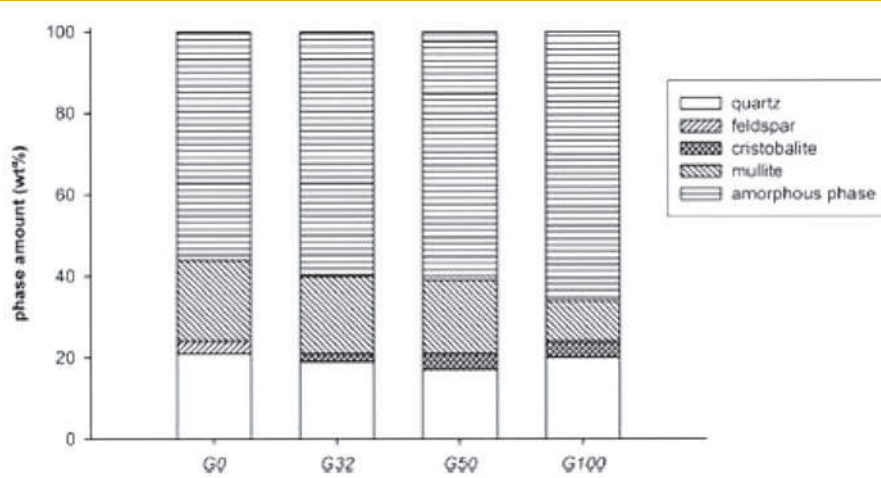
Narcís Monturiol, 26 08187 Santa Eulàlia R. (Barcelona) – Spain

Tel. +34 938 449 982 Fax +34 938 449 269

E-mail: hito@hito.es

FIG. 2 - PHASE COMPOSITIONS OF THE FOUR SAMPLES
AFTER THE THERMAL TREATMENT

Composizione in fasi dei quattro provini dopo il trattamento termico



plagioclase - $(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$ - appears at 1000°C and then dissolves in the vitreous body at higher temperatures.

Figure 1 shows as an example the main crystalline phases that occur during the non-isothermal heating ramp for samples G32 and G100.

What is observed after firing at 1200°C is that the mixtures with a higher SLG content display an increase in the amorphous phase and that there is a lower mullite content in the sample in which feldspar is absent.

Figure 2 shows the phase composition of the four samples after the thermal treatment. The quantitative analysis of the phases was performed using the Rietveld method.

For samples G0, G32 and G50 it is observed that the higher the content of SLG replacing the feldspar, the lower the activation energy E_a for crystallisation of mullite.

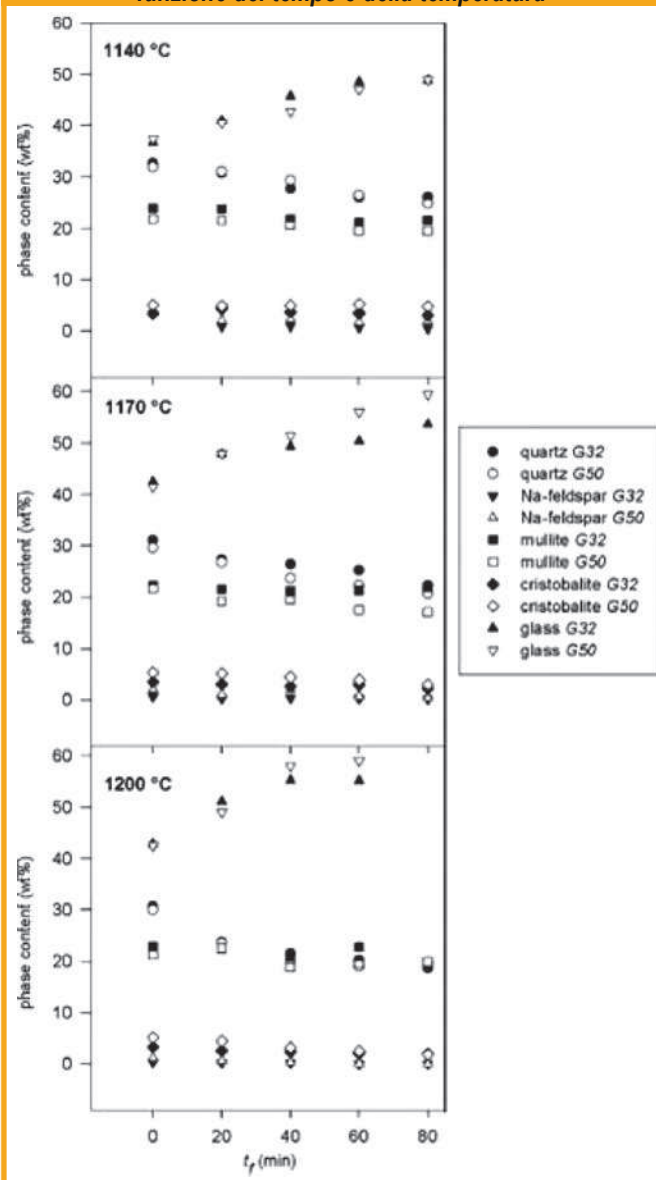
The XRPD measurements performed on the samples fired with different time-temperature cycles reveal the presence of sodium feldspar, cristobalite, mullite and glass. Figure 3 shows the phase evolution of samples G32 and G50 as a function of time (0, 20, 40, 60 and 80 min.) and temperature (1140, 1170 and 1200 °C).

The variations in the main physical and mechanical properties are shown as a function of time and treatment temperature for each of the two samples G32 (solid circles) and G50 (empty circles) (FIG. 4).

The continuous lines, dotted

FIG. 3 - VARIATIONS IN PHASE CONTENT FOR SAMPLES G32 AND G50 AS A FUNCTION OF TIME AND TEMPERATURE

Evoluzione nel contenuto delle fasi per i campioni G32 e G50 in funzione del tempo e della temperatura



SLG: nel campione G32 si dissolve, mentre continua a cristallizzare in G100. Nel provino G100, inoltre, a 1000°C compare il plagioclasi - $(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$ - che si dissolve poi nella matrice vetrosa a temperature superiori.

In figura 1 vengono riportate come esempio le principali fasi cristalline che si sviluppano

durante la rampa di riscaldamento non isoterma per i campioni G32 e G100.

Dopo la cottura a 1200°C, quello che si osserva è che le miscele col maggior contenuto di SLG presentano un incremento della fase amorfa e che si ha un minor contenuto di mullite nel campione in cui il feldspato è assente.

La figura 2 mostra la composizione in fasi dei quattro provini dopo il trattamento termico. L'analisi quantitativa delle fasi è stata effettuata con il metodo Rietveld.

Per i campioni G0, G32 e G50 si evidenzia che maggiore è il contenuto di SLG in sostituzione del feldspato, minore risulta l'energia di attivazione E_a per la cristallizzazione della mullite.

Le misure XRPD sui campioni cotti con diversi cicli tempo-temperatura mostrano la presenza di feldspato sodico, cristobalite, mullite e vetro. Nella figura 3 è possibile vedere l'evoluzione nel contenuto delle fasi per i campioni G32 e G50 in funzione del tempo (0, 20, 40, 60 and 80 min) e della temperatura (1140, 1170 and 1200 °C).

Per ognuno dei due campioni G32 (cerchi pieni) e G50 (cerchi vuoti) vengono presentate le variazioni nelle principali proprietà fisico meccaniche in funzione del tempo e della temperatura di trattamento

The Largest and Major Ceramics Industry Exhibition
in the World with Over 100,000m² Exhibiting Space



CERAMICS CHINA 2015

DATE: June 1st - 4th, 2015

VENUE: Canton Fair Complex, Guangzhou

Hosted by China Ceramic Industrial Association
Organized by Unifair Exhibition Service Co., Ltd.



UNIFAIR
EXHIBITION SERVICE

Tel: +86-20-8327 6369 / 8327 6389
Email: overseas@ceramicschina.com.cn
Web: www.ceramicschina.com.cn



Visit Official Website
Scan This QR Code

lines and dotted-dashed line refer respectively to the temperatures of 1140, 1170 and 1200°C, while the dashed line refers to the reference value for ceramic sanitaryware. Introducing SLG speeds up the densification process, making it possible to vary the time and treatment temperature so as to keep the values of water absorption, linear shrinkage and modulus of rupture comparable to the standard values of a conventional body. By including SLG glass in the formulations, the firing temperature could be lowered by around 70-100°C with respect to that of a conventional process.

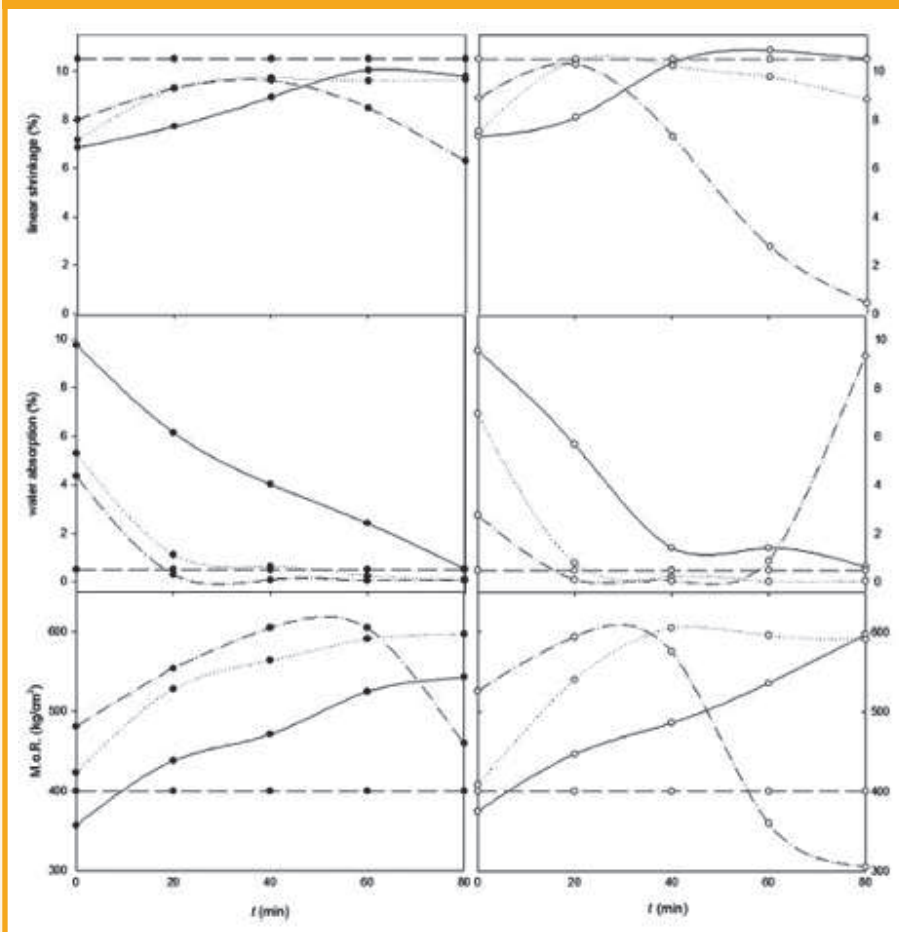
Laboratory tests for obtaining the standard body formulation

The next step was to elaborate a series of formulations, as shown in table 4, and to use each of them to prepare a test body to be fired at various temperatures over a range of 1130-1200°C in a gradient kiln. This was done at the Setec laboratories. The aim was to determine new formulations capable of lowering the firing T Max by 80-100°C while maintaining the standards required for current VC bodies.

Note that the formulations have increasing concentra-

FIG. 4 - VARIATIONS IN PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES AS A FUNCTION OF TIME AND TEMPERATURE

Variazioni nelle proprietà fisico meccaniche in funzione del tempo e della temperatura



(FIG. 4).

Le linee continue, linee di punti, linea punto-trattino si riferiscono rispettivamente alle temperature 1140, 1170 e 1200 °C, la linea tratteggiata invece si riferisce al valore di riferimento della ceramica per sanitari.

L'introduzione di SLG mostra un'accelerazione nel processo di densificazione che permette quindi di variare il tempo e la temperatura di trattamento, preservando valori di assorbimento d'acqua, ritiro lineare e M.o.R. confrontabili con quelli standard di un impasto tradizionale. Grazie all'inserimento del vetro SLG nelle formulazioni, la temperatura di cottura potrebbe essere pertanto abbassata di circa 70-100°C rispetto a quella di un processo tradizionale.

Prove di laboratorio per ottenere la formulazione base dell'impasto

Lo step successivo è stato quello di elaborare una serie di formulazioni, riportate nella tabella 4, e con ognuna di esse preparare un impasto di prova da cuocere a diverse temperature in un

intervallo tra i 1130-1200°C, in un forno a gradienti. Questo lavoro è stato svolto presso i laboratori Setec. L'obiettivo è stato quello di trovare nuove formulazioni in grado di abbassare la T Max di cottura di 80-100 °C pur mantenendo gli standard richiesti dagli attuali impasti in VC.

Si può notare come le formulazioni abbiano concentrazioni

TAB. 4 - PERCENTAGE COMPOSITIONS OF THE VARIOUS VITREOUS CHINA BODIES FORMULATED FOR THE PROJECT

Composizione percentuale dei diversi impasti di vitreous china formulati per il progetto

Raw materials	Sanitser 1	Sanitser 2	Sanitser 3	Sanitser 4	Sanitser 5
Ball Clays	22%	22%	22%	22%	22%
kaolins	30%	30%	30%	30%	30%
SLG Glass	10%	11%	12%	12%	12%
Pitcher "BVC-VF"	8%	8%	8%	8%	8%
Granite "F60-40VF"	10%	12%	15%	19%	21%
Quartz	18%	15%	11%	7%	5%

MOTA®

CERAMIC SOLUTIONS



Kaolins | Ball Clays | Feldspars | Quartz

**Ready Made Ceramic Bodies for:
Hard & Soft Porcelain | Fine Earthenware | Fine Stoneware | Electrical Porcelain**

Fine Ceramics are a permanent challenge.
MOTA® is part of your **CERAMIC SOLUTIONS.**

www.mota-sc.com

Zona Industrial de Oiã – Lote 34 | Apartado 90 | 3770-908 Oiã (OBR) | Portugal | Tel. +351 234 729 190 | Fax +351 234 729 199 | info@mota-sc.com



tions of SLG glass and granite while the percentage of vitreous china remains constant. Water absorption tests were performed and post-firing shrinkage measured for the various firing temperatures to obtain the vitrification curves.

Vitrification curves for the bodies

From the vitrification curves of Sanitser 4 and 5 bodies it can be seen that at a temperature of 1180°C, both bodies have shrinkage percentage values (11-12%) in line with the values for a standard vitreous china body, but only the Sanitser 5 body has a percentage absorption value equal to 0.34%, compliant with the value required by standard EN 997 (< 0.5%).

For this reason, the Sanitser 5 body was used as the starting formulation in the laboratory research.

Following a series of experimental trials with Sanitser 5 that involved introducing new raw materials such as Aplite and feldspar FLOS 7 in order to minimise the cost of the body, the optimal formulation (Sanitser 7) was obtained, as shown in table 5.

The vitrification curve was performed for this formulation. The data for the curve are given in table 6 and show that both total percentage shrinkage and the percentage absorption are in line with the VC standards.

A dilatometric analysis was performed on the Sanitser 7 body fired at 1180°C to verify the dilatometric coefficients of the body and compare them with those of a standard VC body.

The values obtained are shown in table 7 and are in line with those obtained from a VC standard body.

The next steps in the project will be to develop and fully analyse the formulated body.

This will allow it to be used in subsequent semi-industrial tests for casting and firing at 1160-1180°C.

The same recycled and recovered raw materials were used to formulate a glaze that would fit with the body in terms of firing temperature and dilatometric coefficients.

Conclusions

The Life Sanitser project addresses technological obstacles that hinder the introduction of recycled and recovered materials such as SLG into the production of Vitreous

TAB. 5 - PERCENTAGE COMPOSITION OF SANITSER 7 BODY
Composizione percentuale dell'impasto Sanitser 7

Ball Clays	22%
kaolins	30%
Glass filler GS-VF	9.5%
Pitcher "BVC-VF"	8%
Granite "F60-40VF"	18.12%
Talc	2.38%
Flos 7	8%

TAB. 6 - ANALYTICAL DATA OBTAINED FOR SANITSER 7 BODY FROM THE VITRIFICATION CURVE
Dati analitici ottenuti per l'impasto Sanitser 7 dalla curva di greificazione

Temperature °C	Water absorption %	Shrinkage %
1160	0.45	11.6
1180	0.17	12.0

crescenti di vetro SLG e di granito, mentre rimane costante la percentuale di rottame di vitreous china. Per le diverse temperature di cottura sono stati eseguiti test di assorbimento d'acqua e misurati i ritiri dopo cottura, ottenendo così la curva di greificazione.

Curve di greificazione degli impasti

Dalle curve di greificazione dell'impasto Sanitser 4 e 5 si osserva come, alla temperatura di 1180°C, entrambi gli impasti hanno valori di ritiro percentuale (11-12%) in linea con i valori di un impasto di vitreous china standard di produzione, ma solo l'impasto Sanitser 5 ha un valore di assorbimento percentuale pari a 0,34%, conforme al valore richiesto dalla norma EN 997 (< 0,5%); pertanto l'impasto Sanitser 5 è stato utilizzato come formulazione di

partenza nella ricerca di laboratorio.

Dall'impasto Sanitser 5, dopo una serie di prove sperimentali per l'inserimento di nuove materie prime quali l'Aplite e il feldspato FLOS 7, suggerite dalla necessità di rendere minimo il costo dell'impasto, si è giunti alla formulazione ottimale Sanitser 7, riportata in tabella 5.

Per tale formulazione è stata eseguita la curva di greificazione, i cui dati riassuntivi sono riportati in tabella 6, e mostrano che sia il ritiro percentuale totale sia il valore di assorbimento percentuale sono in linea con quelli standard del VC.

Sull'impasto Sanitser 7, cotto a 1180 °C è stata eseguita un'analisi dilatometrica per verificare i coefficienti dilatometrici dell'impasto e confrontarli con quelli di un impasto VC standard. I valori ottenuti sono riportati in tabella 7, dove si può notare come essi siano in linea con quelli ottenuti da un impasto VC standard.

Negli step successivi del progetto si procederà con la messa a punto dell'impasto formulato e la sua caratterizzazione completa. Ciò permetterà nelle fasi successive di utilizzarlo nelle prove semi-industriali per il collaggio e la cottura a 1160-1180°C. Le stesse materie prime di riciclo e recupero sono state poi utilizzate per la messa a punto dello smalto da abbinare all'impasto sia per la temperatura di cottura che per i coefficienti dilatometrici.

Conclusioni

Il progetto Life Sanitser affronta ostacoli tecnologici che frenano l'introduzione di materie di riciclo e recupero, quali SLG, nella produzione di Vitreous China, attraverso i seguenti obiet-

China. It has the following goals:

- To redefine the firing cycles and to determine how performance changes as a function of time and temperature;
- To optimise the body composition so as to maintain and if possible improve current quality standards;
- To revise the glaze compositions so as to obtain cycles with times and temperatures that are compatible with the formulated body;
- To adjust the process dynamics / parameters according to the rheological properties of the new formulation with recovered materials.

The study is currently at the stage of fine-tuning the body and glaze, the results of which will be discussed in stage 2. In the subsequent stage 3, sanitaryware will be produced in the Setec pilot plant using the new formulations.

TAB. 7 - DILATOMETRIC COEFFICIENTS FOR SANITSER 7 BODY AND A VC STANDARD BODY

Dati dilatometrici dell'impasto Sanitser 7 e di un impasto VC standard

Temperature range °C	Sanitser 7 Dilatometric coefficient α	VC standard body Dilatometric coefficient α
50-300	69.50	64.52
50-400	69.16	65.47
50-500	69.52	66.71
50-650	71.37	71.19
300-500	69.86	69.45
500-650	76.84	84.62

materiali di recupero.

Ad oggi la ricerca prosegue con la messa a punto finale dell'impasto e dello smalto, i cui risultati verranno illustrati nella fase 2. Nella successiva fase 3 verranno invece prodotti dei sanitari ottenuti con le nuove formulazioni; tale produzione avverrà nell'impianto pilota di Setec.

tivi:

- Ridefinizione dei cicli di cottura con determinazione delle prestazioni al variare del tempo e della temperatura;
- Ottimizzazione delle composizioni dell'impasto per mantenere, e possibilmente migliorare, gli attuali standard qualitativi;
- Revisione delle composizioni di smalto in modo da avere cicli di tempo e temperatura compatibili con l'impasto formulato;
- Regolazione delle dinamiche di processo / parametri in funzione delle proprietà reologiche del nuovo formulato con i

ADVERTISING



SETEC

PRODUCT DEVELOPMENT FROM CONCEPT TO PRODUCTION
EXPERIENCE IN DEVELOPING AND MANUFACTURING MACHINERY FOR SANITARYWARE AND TABLEWARE INDUSTRY
QUALITY EQUALS PROFIT THROUGH INNOVATIVE ENGINEERING, KNOW-HOW AND MANUFACTURING

Civita Castellana (VT)
ITALY
www.setecsr.it
info@setecsr.it

T +39 0761 540606
T +39 0761 540616
T +39 0761 542141
F +39 0761 542022

SE.TE.C.

GLOBAL SYSTEMS SUPPLIER OF CERAMIC INDUSTRY MACHINERY AND TECHNOLOGICAL SERVICES



VICENTINI

IPEG



SE.TECH.NX

GRUPPO SETEC - VICENTINI (ITALY)

JUST WHAT YOU NEED: OUR COMBINATION OF KNOW-HOW THROUGHOUT THE WORLD

