

PROGETTO LIFE09 ENV/IT/000427

Replacement of toxic lead compounds by new non-toxic substitutes as brilliant aid agent in
polychromatic glazes

LEAD-COLOURED LEAD-FREE

FINAL REPORT

Coordinating beneficiary: Ascot Ceramiche s.p.a.

Annex 6 – Layman's report



LIFE10 ENV/IT/427
LEAD-COLOURED LEAD-FREE

LIFE10 ENV/IT/427 1

LEAD - COLOURED LEAD - FREE

Replacement of toxic lead
compounds by new non-toxic
substitutes as brilliant aid agent
in polychromatic glaze



INTRODUZIONE

Il piombo è un materiale che presenta proprietà molto interessanti; è tenero, denso, duttile, malleabile e resistente alla corrosione.

Date queste particolarità, viene utilizzato per numerose applicazioni che spaziano dall'edilizia, alla produzione di batterie, alla realizzazione di fritte ceramiche e via dicendo.

Nella formulazione delle fritte, per esempio, il piombo ed i suoi composti rappresentano una costante, sia perché introdotti come materia prima sia perché compaiono quali componenti di altre materie prime o come aggregati.

Il problema fondamentale nell'utilizzo di tale materiale è la nocività, che è causa di numerosi problemi per la salute dei lavoratori esposti ad alte concentrazioni di tale elemento.

Tra le malattie più di frequentemente riscontrate annoveriamo: saturnismo, problemi neurologici e malattie del sangue, oltre a problemi di infertilità.

Nonostante la recente introduzione di limiti sempre più severi all'impiego dei composti del piombo, esso costituisce tuttora un elemento ritenuto indispensabile dagli smaltatori che, fino ad oggi, non sono stati in grado di identificare un valido sostituto non tossico del piombo.



INTRODUCTION

Lead is a material with extremely interesting properties: it's soft, dense, ductile, malleable and corrosion resistant. Thanks to these properties, it is used for a vast number of purposes ranging from building to the production of batteries, ceramic frits and much more. Lead and its compounds are a habitual part of frits, being used as raw materials, as components of other raw materials or as aggregates.

The basic problem with lead is its harmfulness, since it damages the health of workers exposed to high concentrations of the material. The diseases most frequently encountered include: lead poisoning, neurological disorders and blood diseases, besides infertility.

Despite the recent introduction of increasingly stricter limits governing the use of lead compounds, this material is still considered essential by glazers who, to date, have been unable to discover a valid, non-toxic substitute.



STATO DELL'ARTE

Sono stati vari i tentativi di ricerca di soluzioni alternative all'utilizzo del piombo nella produzione di fritte ceramiche, ma si sono sempre rivelati assolutamente insoddisfacenti e non sono stati adottati, se non in particolari e specifiche linee di prodotto.

Le motivazioni principali risiedono nei benefici derivanti dall'impiego del piombo e dei suoi composti:

- > Corretta fusione e corretto amalgama della miscela, in loro assenza si riscontrano difetti difficilmente risolvibili;
- > Facile reperibilità;
- > Garanzia di elevata qualità in ogni tipo di applicazione;
- > Costo modesto.

In commercio è possibile trovare alcune fritte che vengono definite "apiombiche"; in realtà sono composti di materiali vetrosi con un bassissimo contenuto di piombo. Pur portando ad una drastica riduzione della presenza di piombo negli smalti, queste fritte risultano tuttavia tecnologicamente inferiori a quelle piombiche, dal momento che presentano sia problematiche applicative (maggiori temperature necessarie per ottenere la medesima viscosità), sia estetiche (minore lucentezza, tendenza all'ingrigimento, presenza di porosità residua).

STATE OF THE ART

There have been several attempts to perform research into alternative solutions to the use of lead in the production of ceramic frits, but they have always proved to be utterly unsatisfactory.

So much so, that apart for particular and specific product lines, they have been discarded.

The main reasons lie in the benefits achieved by using lead and its compounds.

- > Correct melting and blending of the mixture; in the absence of lead and/or its compounds, the resulting defects are difficult to resolve.
- > Lead and its compounds are readily available.
- > High quality is guaranteed in every application.
- > Relatively low cost.

Certain so-called "lead-free" frits are available on the market. In actual fact, they are compounds of vitreous material with a very low percentage of lead.

Although they achieve a drastic reduction in the amount of lead in glazes, these frits are technologically inferior to those containing lead since their application is more complicated (higher temperatures must be used to obtain the same viscosity) and they are less attractive (less glossy, tendency to look greyish, presence of residue porosity).

LEAD-COLOURED LEAD-FREE

Ascot Ceramiche ha deciso di realizzare, quindi, un progetto avente la finalità di dimostrare la possibile eliminazione dell'utilizzo del piombo e dei suoi composti, quali elementi indispensabili per la creazione di smalti ceramici, tramite l'impiego sostitutivo del boro.

Il progetto è stato in grado di mettere in atto un processo dimostrativo per la produzione di smalti ceramici a base di boro in luogo del piombo, superando le problematiche attualmente connesse all'utilizzo di questa sostanza.

Le applicazioni degli smalti realizzati a base di boro e completamente privi di piombo hanno permesso di ottenere prodotti smaltati di qualità, caratteristiche tecniche e peculiarità estetiche identiche ai prodotti con smalti classici a base di piombo.



LEAD-COLOURED LEAD-FREE

Ascot Ceramiche thus decided to embark on a project for the purpose of demonstrating how use of lead and its compounds could be eliminated as an essential ingredient for ceramic glazes, by using boron as a substitute.

Thanks to the project, Ascot Ceramiche created a demo process for producing ceramic glazes using boron instead of lead and overcame all the problems currently caused by the use of that substance.

These completely lead-free boron-based glazes are able to obtain high quality glazed products with identical technical and aesthetic characteristics to the ones with conventional lead-based glazes.



FASI DEL PROGETTO

Il progetto Lead-Coloured Lead-Free è stato sviluppato tramite la realizzazione di alcune fasi consecutive principali che hanno permesso di ottenere i risultati previsti nei tempi prefissati:

- > Identificazione di miscele idonee allo sviluppo di fritte boriche:
Ricerca di articoli e materiale tecnico disponibile sull'argomento, serie di prove e test di macinazione e fusione e caratterizzazione dei risultati.
Nell'implementazione di questa attività si è richiesto l'aiuto del dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente dell'Università di Modena.
- > Prototipo del sistema di macinazione:
una volta identificata la miscela dei materiali idonei, sono state realizzate varie prove sperimentali di macinazione in laboratorio per poi passare alla linea dimostrativa vera e propria.
Sono state vagliate diverse tipologie di macinazione, per poi scegliere un tipo di macinazione a secco, in quanto risultava di più semplice gestione nelle fasi di carico e scarico.
Ci siamo anche occupati di definire il corpo macinante (allumina) e di progettare il sistema di vagliatura del prodotto, in quanto era necessario che le dimensioni delle particelle non superassero i 45 micron.
- > Modifiche al forno fusorio:
Le prove di fusione sono state esternalizzate per velocizzare i tempi di realizzazione dell'azione.
Sono stati individuati sei vetri a base silice/anidride borica, con la variabilità del terzo ossido modificatore di reticolo. La fritta che ha mostrato i risultati migliori è stata quella contenente vetro e Na in quanto presentava tempi brevi di fusione e qualità del materiale elevata.

- > Creazione dei nuovi smalti:
Partendo dai risultati ottenuti nelle azioni precedenti, Ascot è stata in grado di ottenere nuove fritte ceramiche in cui il Piombo risulta completamente eliminato in favore dell'utilizzo del Boro.
- > Linea pilota:
sono state studiate e implementate necessarie modifiche a diverse attrezzature e parametri di funzionamento per permettere l'utilizzo dei nuovi smalti. Una volta configurato l'impianto in tutte le sue parti, è stato possibile effettuarvi alcuni test che hanno confermato il raggiungimento degli obiettivi previsti.



PROJECT'S STEPS

The Lead-Coloured Lead-Free project comprised certain main consecutive actions that allowed the forecast results to be achieved within the specified time-frame:

- > Experimentation to obtain the right blends of raw materials for the boric frits:
Consultation of articles and technical literature on the subject, grinding and melting tests and trials, characterization of the results. Help was requested from the Department of Materials and Environmental Engineering of the University of Modena when these tasks were performed.
- > Prototype of the grinding system:
before proceeding on to the true demo line, various experimental grinding tests were performed in the laboratory once the right blend of materials had been identified.
Different types of grinding process were tested until a type of dry grinding method was finally chosen, since the relative loading and unloading operations were easier to handle. We also defined the grinding media (alumina balls) and designed a screening system for the product as the particles had to be not more than 45 micron in size.
- > Modifications to the smelter:
The melting tests were outsourced to us to speed up the action.
Six silica/boric oxide-based types of glass were identified, with variability of the third cross-linking modifier oxide.
The frit that provided the best results was the one containing glass and Na since it took less time to melt and produced a higher quality material.

> Creation of new glazes:

Working with the results obtained during the previous actions, Ascot was able to obtain new ceramic frits from which Lead had been totally eliminated in favour of Boron.

> Pilot line:

modifications were researched and made to several parts of the equipment and operating parameters so that the new glazes could be used.

After all the components of the system had been configured, we were able to perform tests that confirmed our objectives had been reached.



ASPETTI INNOVATIVI DEL PROGETTO

Il programma realizzato presenta molteplici elementi innovativi in grado di rendere industrialmente ed economicamente praticabile l'abbandono delle pericolose ed inquinanti fritte piombiche.

Il fulcro centrale dell'innovazione risiede nel nuovo processo fusorio a due stadi in base al quale prima si ottiene un vetro bassofondente ad alto tenore di boro, impiegando temperature tali da minimizzare la volatilizzazione di tale elemento, dopodiché si procede alla fusione di un vetro "base", sodico-calcico-silicatico, cui verrà gradualmente aggiunto il primo vetro preparato, in forma di polvere.

Un altro aspetto innovativo consiste nella minimizzazione della perdita di Boro dal forno, fenomeno questo che ha importanti implicazioni sia impiantistiche (attualmente si devono utilizzare appositi filtri per il boro, da sostituire/rigenerare frequentemente) sia ambientali (minori emissioni di boro nell'ambiente).

Ulteriori aspetti di alta innovazione si trovano non solo nella composizione delle nuove fritte, ma anche nel ciclo produttivo che viene applicato:

1. Pesatura materie prime;
2. Miscelazione e macinazione materie prime;
3. Fusione della miscela a composizione eutettica a temperature inferiori a 950°C;
4. Raffreddamento naturale e macinazione con taglio a 35 micrometri e ottenimento della polvere fondente;
5. Pesatura materie prime del corpo fritta: silice, wollastonite, caolino, carbonato di calcio, feldspato sodico, zirconio;
6. Fusione in forno fusorio rotativo della miscela preparata, fino ad ottenere un fluido ad alta viscosità;
7. Additivazione con carbonato di litio e polvere fondente ottenuta in precedenza;
8. Frittaggio;
9. Macinazione della fritta e aggiunta di altri componenti per formare lo smalto;
10. Applicazione dello smalto sul supporto;
11. Cottura e scelta finale;

INNOVATIVE ASPECTS OF THE PROJECT

The project includes a great many innovations allowing the elimination of dangerous and polluting lead-based frits to be industrially and economically viable.

The central pivot of the innovations introduced by the project lies in the new two-stage melting process during which low-melting glass with a high percentage of boron is obtained using temperatures able to minimize the volatilization of that element.

This process is followed by melting a sodic-calcic-silicatic type of "basic" glass to which the first glass prepared is gradually added in powdered form.

Another innovative aspect is minimization of boron loss from the smelter, something that has important repercussions on both the system (at the present time, the special boron filters that must be used need to be frequently replaced/regenerated) and the environment (reduced boron emissions).

Further, extremely innovative aspects not only involve the composition of the new frits, but the production cycle employed:

1. Weighing of raw materials;
2. Blending and grinding the raw materials;
3. Melting the mixture with an eutectic composition at temperatures lower than 950°C;
4. Natural cooling and grinding to the 35 micrometer size to obtain fluxing powder;
5. Weighing of raw materials for the frit; silica, wollastonite, kaolin, calcium carbonate, sodic feldspar, zirconium;
6. Melting of the prepared mixture in a rotary smelter until a highly viscous fluid is obtained;
7. Addition to the mixture of lithium carbonate and the fluxing powder obtained previously;
8. Fritting;
9. Grinding of the frit and addition of other components to form the glaze;
10. Glaze application to the ceramic material;
11. Firing and final sorting.

RISULTATI OTTENUTI

I principali risultati ottenuti grazie all'implementazione del progetto sono:

- ✓ MIGLIORAMENTO DELLE CONDIZIONI DI LAVORO E RIDUZIONE DEL RISCHIO PER L'AMBIENTE grazie alla totale eliminazione del piombo e dei suoi composti;
- ✓ MINORE VOLATILIZZAZIONE DEL BORO: due importanti ripercussioni:
 - 1) non rende più necessario introdurre nella miscela di materie prime quantitativi esagerati di composti del boro per assicurarne la presenza nel vetro finale;
 - 2) i sistemi filtranti e di abbattimento del boro riusciranno a lavorare più a lungo e necessiteranno di sostituzione/rigenerazione meno frequente.In entrambi i casi, ciò si traduce in un minore costo impiantistico e di conduzione, oltre ad un importante beneficio di carattere ambientale;
- ✓ POSSIBILITA' DI STOCCAGGIO PROLUNGATO DELLA FRITTA BASSO-FONDENTE AD ALTO TENORE DI BORO: la preparazione di un pre-smalto ad alto boro, stabilizza la sostanza e ne impedisce il rilascio nell'ambiente;
- ✓ AMPIO INTERVALLO DI LAVORABILITA' DEI NUOVI SMALTI, ASPETTO ESTETICO E POROSITA' ANALOGHE A QUELLE DELLE FRITTE PIOMBICHE: i nuovi smalti sono definiti ad ampio intervallo di lavorabilità (tra 800 e 1150°C) poiché permettono all'utilizzatore di realizzare smalti dedicati alla tipologia di materiale ceramico sul quale andranno depositi.
Tale comportamento permetterà di ottenere risultati estetici del tutto simili ai prodotti trattati con il piombo;
- ✓ MAGGIORE LEGGEREZZA DELLE PIASTRELLE: all'incirca pari a 0.2 kg/m² di minor peso;
- ✓ COSTO PARAGONABILE A QUELLO DELLE FRITTE APIOMBICHE grazie al costo comunque basso delle materie prime utilizzate e la limitazione delle perdite dovute alla volatilità del boro.

RESULTS OBTAINED

The main results obtained through implementation of the project are:

- ✓ IMPROVEMENT OF WORKING CONDITIONS AND REDUCTION OF RISKS FOR THE ENVIRONMENT thanks to the total elimination of lead and its compounds;
- ✓ LESS VOLATILIZATION OF THE BORON: two important repercussions: 1) it is no longer necessary to add large quantities of boron compounds to the mixture of raw materials in order to ensure their presence in the final glass; 2) the boron filtering and abatement systems are longer lasting and need to be replaced/regenerated less frequently.
In both cases, the result is lower plant and running costs, besides important benefits for the environment.
- ✓ THE LOW-MELTING FRIT WITH A HIGH PERCENTAGE OF BORON CAN BE STORED FOR A LONG PERIOD OF TIME: preparation of pre-glaze with a high percentage of boron stabilizes the substance and prevents its emission into the environment.
- ✓ NEW GLAZES WITH A WIDE WORKABILITY RANGE WITH THE SAME APPEARANCE AND POROSITY AS THE LEAD-BASED FRITS: the new glazes can be used within a wide temperature range (from 800 to 1150°C) since they allow the user to create dedicated glazes to suit the type of ceramic material to which they must be applied. This means that the aesthetic results are wholly similar to those of the products containing lead.
- ✓ TILES THAT ARE LIGHTER IN WEIGHT: they weigh about 0.2 kg/m² less.
- ✓ COST COMPARABLE TO THAT OF LEAD-FREE FRITS thanks to the low cost raw materials used and limited losses due to the volatility of the boron.

LIFE +

LIFE + è lo strumento finanziario europeo per l'ambiente, istituito con Regolamento (CE) n. 614/2007 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23/05/2007.

Obiettivo di LIFE+ è contribuire all'attuazione, all'aggiornamento e allo sviluppo della politica e della normativa comunitaria in materia di ambiente, compresa l'integrazione dell'ambiente in altre politiche, promuovendo in questo modo lo sviluppo sostenibile. LIFE+ opera tramite 3 filoni principali: "Natura e Biodiversità", "Politica Ambientale e Governance" e "Informazione e comunicazione".

Maggiori info sul programma LIFE+ e sui progetti co-finanziati possono essere reperite collegandosi al seguente link istituzionale:

<http://ec.europa.eu/environment/life/about/index.htm>.

Maggiori info sul progetto:

<http://www.ascot.it/>



LIFE10 ENV/IT/427 1
LEAD - COLOURED LEAD - FREE

LIFE +

LIFE+ is the EU's financial instrument for the environment established with Regulation (EC) No. 614/2007 of the European Parliament and the Council of 23/05/2007. The goal of LIFE+ is to contribute towards implementing, updating and developing Community rules and policy concerning the environment, including integration of the environment in other policies, thereby promoting sustainable development.

The LIFE+ programme is divided into 3 main thematic components: "Nature and Biodiversity", "Environmental Policy and Governance", "Information and communication".

Further details about the LIFE+ programme and the co-financed projects can be obtained at the following link:

<http://ec.europa.eu/environment/life/about/index.htm>.

Further info about the project:

<http://www.ascot.it/>



LIFE10 ENV/IT/427 1
LEAD - COLOURED LEAD - FREE





GRUPPO ASCOT E L'AMBIENTE...

ASCOT GROUP AND
THE ENVIRONMENT...



CERAMICHE ASCOT S.P.A.

VIA CROCE, 80

41014 SOLIGNANO (MO) ITALY

TEL +39 059 77.84.11

FAX +39 059 77.84.44/43

info@ascot.it

www.ascot.it

CERAMICHE