

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

*Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.,  
Жерновой Ф.Е., канд. техн. наук, доц.,  
Дорохова Е.С., аспирант,  
Изотова И.А., студент*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

## МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ СОСТАВА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СТЕКОЛЬНОГО БОЯ

**fedor.zhernovoy@gmail.com**

*Описанная в работе методология разработки составов композитов на основе стекольного боя, представляет собой алгоритм поиска цели, набор приёмов, методов, средств, способов и принципов достижения цели. Глубокое ее понимание и реализация на всех этапах эксперимента позволит добиться желаемых результатов.*

**Ключевые слова:** *Стекольный бой, облицовочный стеклокерамический материал, глина, матрица, кварцевый песок, стеклогранулят, алгоритм.*

Утилизация стекольного боя, образующегося в сфере потребления и эксплуатации стекла и стеклоизделий, несомненно, является актуальной научно-технической задачей, успешное решение которой сопряжено с достижением существенных экономических и экологических эффектов. Доля стекольного боя в твердых бытовых отходах жизнедеятельности крупных городов нашей страны составляет в настоящее время от 8 до 10 мас. % [1, 2].

Многочисленными исследованиями показано, что наиболее целесообразным способом утилизации является разработка и производство на базе вторичного стекольного боя различного рода строительных материалов, в том числе теплоизоляционных и облицовочных [3–6]. При этом стекольный бой следует рассматривать как минеральный ресурс – аморфный силикатный материал антропогенного происхождения [7], обладающий целым рядом ценных технических и технологических характеристик: прочностью, твердостью, химической стойкостью, безвредностью, способностью плавно изменять вязкость при нагревании и возможностью сочетания с различными компонентами и материалами.

Анализ составов и технологии декоративно-облицовочных материалов с использованием стекольного боя, таких как стеклокремнезит, порокремнезит, стеклокерамит, узорит и др., дает основание рассматривать их как композиционные системы, где стекломбой выполняет разные функции, являясь либо наполнителем в виде гранулята различной дисперсности, либо составляющей матрицы в виде тонкомолотого порошка, либо совмещает обе функции. Разрабо-

танные более 30 лет тому назад составы масс и основные принципы технологии перечисленных материалов [8], тем не менее, не нашли широкого промышленного внедрения и в настоящее время требуют детальной доработки и совершенствования. В основу, по нашему мнению, должен быть положен системный подход к проектированию композита, заключающийся в установлении основных критериев формирования структуры материала, исследовании объективной взаимосвязи между исходными материалами, технологией и свойствами конечного продукта, а также последующего направленного регулирования состава и технологии для получения композиционного материала с заданными свойствами.

Предметом настоящего исследования является облицовочный композиционный стеклокерамический материал, в состав которого входят следующие компоненты: смешанный бой стеклянной тары, глина, кварцевый песок, отходы обогащения железистых кварцитов, каменная мука.

Предполагается, что стекольный бой в виде гранул различного размера будет образовывать основной каркас материала, занимая в нем значительную объемную долю при достижении наибольшей плотности укладки и площади контактов зерен за счет оптимизации гранулометрического состава. Такое заполнение объема будет обеспечивать прочное спекание стеклогранулята и высокие механические характеристики материала.

Необходимость использования стекольного боя для получения декоративных плиток связана с решением нескольких разноплановых задач,

а именно: использования вторичного боя тарного и строительного стекла, снижения температуры спекания, формирования требуемой стеклокристаллической структуры при обжиге, обеспечения необходимых условий формования, сокращения усадки при сушке и др.

Оценка пригодности стекольного компонента заключалась в расчетах по химическому составу стекла температурной зависимости вязкости, выведении уравнения Фогеля-Фулчера-Таммана

$$\left( \lg \eta = -3,18 + \frac{5130,1}{T - 211,7} \right)$$

и определении характеристических температур: Литтлтона, спекания, стеклования, отжига, необходимых для правильной разработки технологического режима. Кроме того, по химическому составу стекла следует оценить такие его свойства как плотность, термический коэффициент линейной растяжения (ТКЛР), модуль упругости.

Глина в составе проектируемого композита выполняет функции матрицы, связывающей все компоненты в пластичную (полусухую) массу и обеспечивающей возможность формования плит заданных размеров и их сохранность до термообработки.

Глина, обладая двумя необходимыми свойствами (пластичностью и спекаемостью), исполняет роль связки на стадиях формования композитного материала и его омоноличивания за счет спекания при термообработке.

Выбор глины определяется ее пластичностью и спекаемостью, которые позволяют обеспечить формирование плиток при минимальном количестве связующего компонента в шихте и необходимую структурную прочность до и после сушки.

Свойства глинистой матрицы (пластичность, усадку, спекаемость, плавкость, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), прочность и др.) предлагается модифицировать путем добавления в нее порошка стекольного боя, играющего роль плавня, и материалов-отошителей (песок, «хвосты» обогащения железистых кварцитов, каменная пыль). Варьируя состав матрицы, следует добиваться согласованности ее технологических характеристик и технических свойств со свойствами стеклогранулята-наполнителя. Так, например, для получения плотно спекшегося и прочного композита необходимо достичь согласованности температурных интервалов плавкости и спекания матрицы и стеклогранулята. А чтобы не допустить возникновения в композите значительных напряжений второго рода, приводящих к появлению микротрещин на границе раздела фаз и снижению прочности, следует уменьшить уса-

дочные деформации матрицы и согласовать значения ТКЛР матрицы и наполнителя.

Необходимо отметить роль, которую будут играть в композите кварцевый песок, «хвосты» обогащения железистых кварцитов, отходы обработки природного камня. На стадии формования и сушки – это отошители для глиняной составляющей композиции, а на стадии обжига они регулируют огневую усадку и долю жидкой фазы.

Таким образом, правильное сочетание разнородных компонентов, их взаимодействие и взаимное влияние приведет к созданию композитной структуры нового эффективного материала (рис. 1). Причем, варьируя состав матрицы, состав и дисперсность наполнителя, их соотношение, применяя специальные малые добавки и т.п., можно получить широкий спектр облицовочных материалов с требуемым набором свойств.

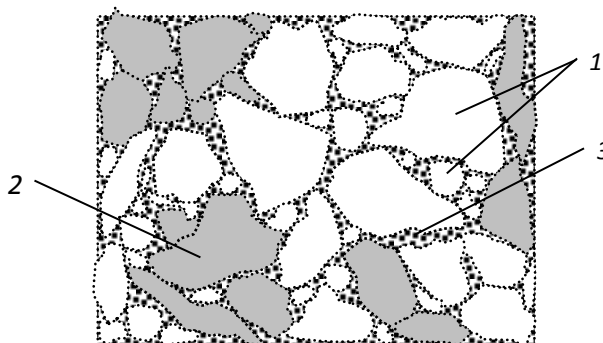


Рис. 1. Схема структуры композита:

- 1 – отдельные гранулы стеклобоя-наполнителя;
- 2 – спеченные конгломераты;
- 3 – вязущая композиция «глина – стеклобой – отошитель»

В работе [9] установлено, что керамические композиции с грубодисперсными наполнителями начинают активно спекаться при содержании не менее 40 % глинистого компонента. В этом случае вокруг каждого зерна наполнителя образуется оболочка из глинистой связки, которая не только прочно обжимает их, но и заполняет все пустоты между зернами, обеспечивая плотную упаковку композиции. В нашем случае, когда наполнителем является дробленый стеклобой, вероятно будет происходить смешанное (гибридное) спекание компонентов как по границе раздела «стекло – матрица», так и «стекло – стекло» с образованием из стеклогранул сложной формы конгломератов (см. рис. 1), вследствие чего содержание глинистой связки в композиции может быть снижено.

При нагревании глины в ней происходят сложные физико-химические процессы, сопровождаемые дегидратацией глинистых минералов, изменением их свойств и уплотнением ма-

териала, вызывающим усадку. При обжиге глины сначала удаляется свободная вода, затем выгорают органические примеси (200–450°C), а в интервале температур 450–700°C удаляется химически связанная вода из каолинита (и других глинистых минералов), который переходит в безводный каолиновый ангидрит (метакаолинит). Протекающие химические превращения приводят к формированию камневидной структуры глиняной связки. Введенный в состав глинистой матрицы стеклобой при температурах более 730°C,  $lg\eta < 6,7$  ( $\eta$ , Па·с) (расчет по уравнению ФФТ) переходит в жидкотекучее состояние. Образовавшаяся жидкая фаза обуславливает спекание матрицы, сопровождающееся уплотнением, усадкой, снижением пористости и

возрастанием прочности. Полностью спекшаяся глиняная композиция имеет водопоглощение не более 2–5%.

После обжига структура облицовочного материала, по нашему мнению, будет представлена двумя взаимопроникающими протяженными каркасами, прочно связанными друг с другом. Один из них образован спекшейся композицией «глина – стеклобой», которая плотно обжимает гранулы стекольного боя. Стеклогранулы, доля которого в материале значительна, спекаясь, также образует непрерывную каркасную структуру (рис. 2), степень связности которой зависит от гранулометрического состава и удобоукладываемости гранул и технологии приготовления композиционного материала.

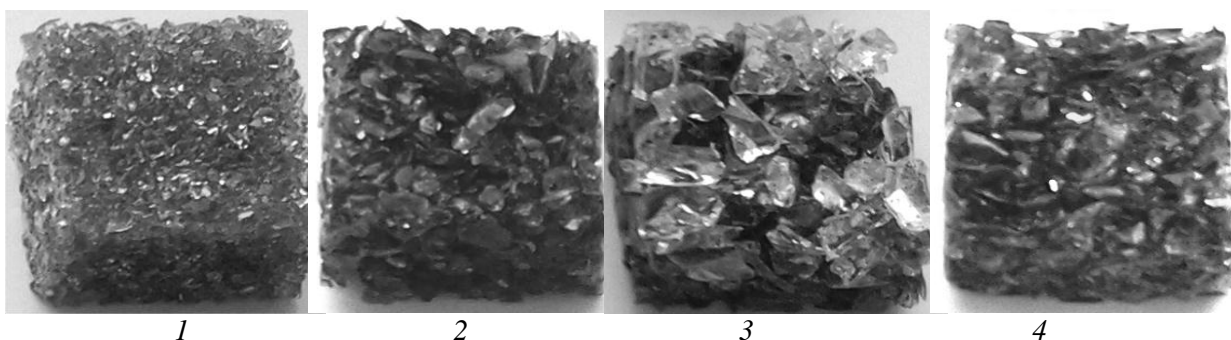


Рис. 2. Структуры, образуемые при спекании гранул стеклобоя различной дисперсности: 1 – 0,8÷1,25; 2 – 1,25÷3,15; 3 – смесь гранул 1,25÷3,15 и 3,15÷6,3 мм; 4 – смесь гранул 0,8÷1,25 и 1,25÷3,15

Следует отметить, что первоначальная форма гранул стеклобоя будет, в основном, сохраняться в композитном материале, в силу того, что уже начиная с 600 °C гранулы стекла будут находиться в плотной, прочной и твердой глинистой оболочке, препятствующей их оплавлению и растеканию при температурах обжига (800°C и более). Степень реакционного взаимодействия стеклогранул с оболочкой и прочность материала определяются процессами жидкофазного спекания, которые существенно активизируются при добавлении в вяжущую композицию стеклобоя. Образование даже небольшого количества расплава в глиняной связке приводит к интенсификации взаимодействия на границе раздела, к некоторому смещению зерен относительно друг друга с формированием равновесной макроструктуры, обеспечивающей сохранение высокой прочности материала при отсутствии усадки.

План-схема проведения экспериментальных исследований представлена на рис. 3. На каждом этапе работы предполагается использовать эффективные методики, позволяющие достичь желаемых результатов при минимальных затратах времени. Например, определение рационального состава связующей композиции

предполагается выполнять путем постановки многофакторного эксперимента. Кроме того, планируется адаптировать к настоящим исследованиям полученные в предыдущих работах уравнения регрессии и номограммы для систем «глина – стеклобой» [10, 11].

На заключительной стадии испытаний предполагается выявить область составов системы «стеклогранулы – вяжущая композиция – материал-отощитель», на базе которых при температуре обжига не более 800°C возможно получить стеклокерамический композит, по техническим характеристикам удовлетворяющий требованиям к облицовочным строительным материалам. Поиск составов можно проводить путем варьирования компонентов в тройной системе. На рис. 4 показаны обоснованные ранее уровни варьирования и состав экспериментальных композиций.

Описанная в работе методология разработки составов композитов на основе стекольного боя, представляет собой алгоритм поиска цели, набор приёмов, методов, средств, способов и принципов достижения цели. Глубокое ее понимание и реализация на всех этапах эксперимента позволит добиться желаемых результатов.



Рис. 3. План-схема выполнения экспериментальных исследований

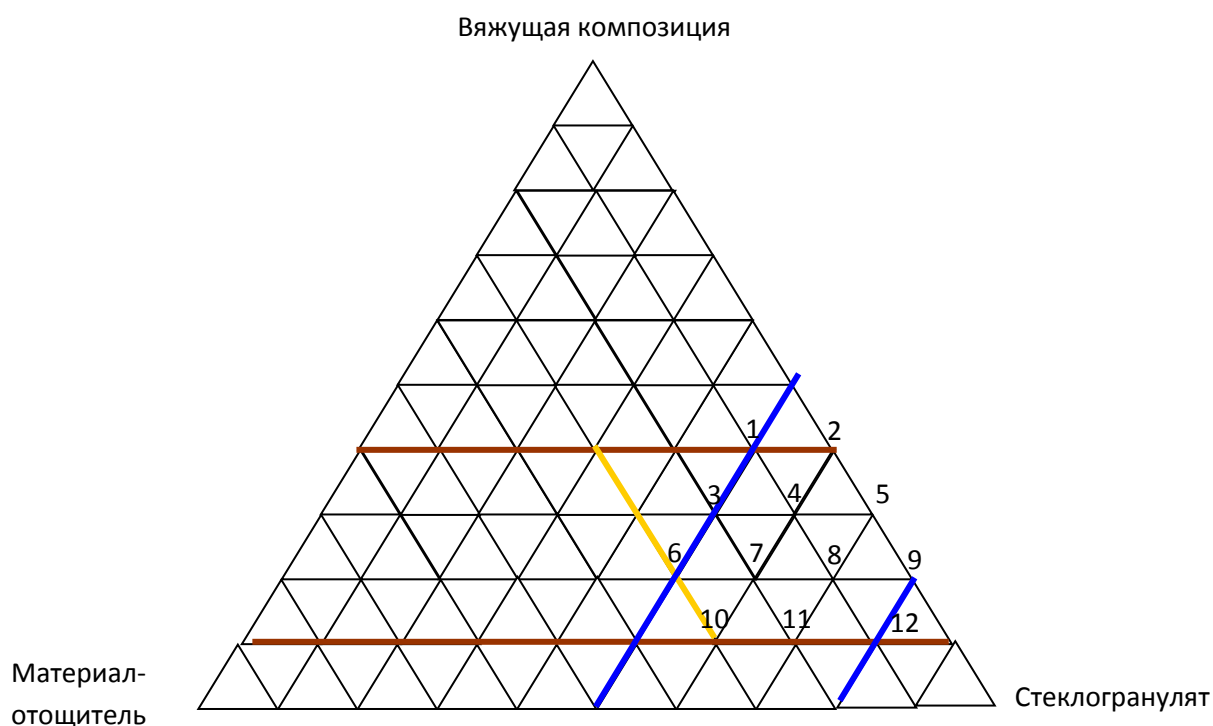


Рис. 4. Расположение экспериментальных составов в тройной системе «стеклогранулят – вязущая композиция – материал-отощитель»

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Павлушкина Т.К., Кисиленко Н.Г. Использование стекольного боя в производстве строительных материалов // *Стекло и керамика*. 2011. №5. С. 27-34.
2. Лазько Е.А., Минько Н.И., Бессмертный В.С., Лазько А.А. Современные тенденции сбора и переработки стекольного боя // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2011. №2. С.
3. Белокопытова А.С. Разработка процессов утилизации стеклобоя путем создания композиционных материалов // Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 2006. 18 с.
4. Кетов А.А., Кетова Г.Б., Пузанов А.И. и др. Стеклобой как сырье для получения теплоизоляционного материала // *Экология и промышленность России*. 2002. № 8. С. 17-20.
5. Минько Н.И., Пучка О.В., Бессмертный В.С и др. Пеностекло. Научные основы и технология: Монография. Воронеж: Научная книга, 2008. 168 с.
6. Яшкунов А.Г. Декоративно-облицовочная стеклоплитка на основе стеклобоя, природного и технического сырья // Автореф. дис. канд. техн. наук. Белгород, 2007. 20 с.
7. Еромасов Р.Г. Композиционные керамические материалы на основе крупнозернистого техногенного наполнителя//Автореф. дис. канд. техн. наук. Красноярск, 2014. 23 с.
8. Лясин В.Ф., Саркисов П.Д. Облицовочные стеклянные и стеклокристаллические материалы. М.: Высшая школа, 1988. 146 с.
9. Шильцина А.Д., Селиванов В.М. Керамические плитки из зернистого техногенного сырья // *Стекло и керамика*. 2000. № 7. С. 24-28.
10. Жерновая Н.Ф., Дороганов Е.А., Жерновой Ф.Е., Степина И.Н. Исследование материалов, полученных спеканием в системе «глина – стеклобой»// *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2013. №1. С. 20-23.
11. Онищук В.И., Жерновая Н.Ф., Дороганов Е.А. Мозаичная смальта для строительства// *Строительные материалы*. 2007. №8. С. 13-15.