

*Жерновая Н. Ф., канд. техн. наук, проф.,
Дороганов Е. А., канд. техн. наук, проф.,
Жерновой Ф. Е., канд. техн. наук,
Степина И. Н., студент*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ В СИСТЕМЕ «ГЛИНА – СТЕКЛОБОЙ»

natalia.zhernovaya@gmail.com

В России ежегодно увеличиваются объемы не используемого вторичного боя и растут расходы на его захоронение. В связи с этим возрастает актуальность исследований по разработке технологии эффективных строительных материалов на базе стекольного боя и глины как пластичной составляющей шихты. В настоящей работе с использованием метода планирования эксперимента изучены свойства (объемная усадка, плотность, водопоглощение, пористость, прочность) материалов, полученных путем обжига в интервале от 800 до 1100 °С смесей глины и стеклобоя, количество которого изменялось от 10 до 80 мас.%. Полученные уравнения регрессии и номограммы могут быть использованы при разработке керамических и стеклокристаллических материалов с заданными свойствами, позволят оперативно и качественно создавать и совершенствовать новые строительные материалы различного назначения.

Ключевые слова: *стеклобой, глина, прессование, обжиг, свойство, уравнение регрессии, номограмма, расчет, прогнозирование.*

Ежегодно в нашей стране образуется около 40 млн тонн твердых бытовых отходов, в составе которых содержится от 3-х до 20% стеклобоя. Основной объем отходов стекла составляют различные виды стеклотары, до 5 % стеклобоя приходится на листовое стекло. Уровень переработки вторичного (образующегося в сфере потребления) стекольного боя в России заметно уступает показателям европейских стран и стран Северной Америки [1–4].

Утилизация вышедшей из употребления стеклянной тары может проводиться по трем направлениям:

- использование в качестве вторичного сырья при получении новой стеклотары;
- применение в качестве сырьевого компонента в производстве различных стройматериалов;
- вывоз в составе твердых бытовых отходов на полигоны.

В отсутствие системы отдельного сбора мусора и отлаженной технологии подготовки стеклобоя невозможно в полной мере наладить канал поставки кондиционного вторичного боя на стекольные заводы, где его использование наиболее эффективно [5]. В результате в нашей стране наблюдается ежегодное увеличение объемов не используемого вторичного боя и расходов на его захоронение.

За рубежом накоплен огромный опыт по сбору и переработке стеклобоя [6]. Причем успешная работа в этом направлении связана с высокой культурой населения и обширной информационной работой по привлечению его к программам вторичного использования ресурсов. Специализированные фирмы, занятые сбо-

ром стеклобоя, поставляют его стекольным заводам очищенным от примесей и размолотым до требуемых размеров.

За последние 20 лет в США, Канаде и Германии созданы проекты, в которых отходы тарного стекла эффективно используют для производства стекловолокна и пеностекла, стеновых материалов, применяют при строительстве автомобильных дорог [6].

Российские ученые также ведут активные исследования по производству строительных материалов с применением стекольного боя. Так, разработаны способы получения из пластичных и полусухих масс, содержащих от 10 до 85 мас. % стеклобоя, облицовочного кирпича, стеновой керамики, облицовочной плитки, пеностеклокерамики, ангобов (патенты России №№ 2070177, 2200721, 2111189, 2304121, 1479435, 2374191, 2158252 и др.), стеклокерамита [7], многофункционального керамического строительного материала – керпена [8] и т.п.

Очевидно, что работы по использованию стеклобоя в производстве различных материалов и изделий обладают огромными потенциальными возможностями и интересны, прежде всего, тем, что ресурсы исходного сырья постоянно возобновляемы.

Основой большинства сырьевых композиций являются:

- глина – пластичная составляющая, обеспечивающая способность к образованию и сохранению формы;
- стекольный бой – плавень, снижающий температуру спекания и активно участвующий в формировании структуры и свойств обожженных материалов.

Выбор правильного соотношения между данными компонентами обеспечивает необходимые технологические характеристики сырьевой массы и эксплуатационные свойства конечного продукта.

Цель настоящей работы – синтез материалов путем спекания порошков в системе «глина – стеклобой» в широком диапазоне изменения соотношения компонентов и температуры обжига и регрессионный анализ их свойств. Предполагается, что полученные уравнения регрессии и номограммы, показывающие вклад отдельных независимых переменных в вариацию зависимой и предсказывающие ее значение, послужат надежной основой для разработки новых керамических материалов с использованием стеклобоя, а также позволят получать желаемый результат при меньших затратах времени и материалов.

В работе использованы:

– глина Латненского месторождения марки ЛТ1 ПК, главный минерал – каолинит; второстепенные – гидрослюда и монтмориллонит, химический состав, мас. %: 61,01 SiO₂; 1,71 TiO₂; 25,52 Al₂O₃; 1,00 Fe₂O₃; 0,39 CaO; 0,29 MgO; 0,37 Na₂O; 0,36 K₂O; 9,35 п.п.п., огнеупор-

ность – не ниже 1730°C. Обладая двумя необходимыми свойствами – пластичностью и спекаемостью, глина выполняет в исследуемых шихтовых композициях роль связки на стадии формования и омоноличивания образцов;

– смешанный бой тарного стекла примерного состава, мас. %: 72,5 SiO₂; 2 Al₂O₃; 8 CaO; 3,5 MgO; 14 Na₂O, обеспечивает необходимые условия формования, сокращает усадку при сушке, снижает температуру спекания, формирует при обжиге стеклокристаллическую структуру, обладающую определенным набором свойств.

Задача решалась методом постановки многофакторного эксперимента, матрица которого представлена в табл. 1. Количество стеклобоя в смесях изменяли в широких пределах – от 10 до 80 мас. %. В связи с этим были составлены две матрицы с изменением концентрации стеклобоя от 10 до 40 мас. % – в первой серии экспериментов, от 50 до 80 мас. % – во второй серии. В каждой серии опытов исследовали по 9 составов, варьируемые независимые переменные: содержание стеклобоя – X и температура обжига – Y.

Таблица 1

План эксперимента в натуральных единицах

Номер	1-я серия		2-я серия	
	Количество стеклобоя, мас. %	Температура обжига, °С	Количество стеклобоя, мас. %	Температура обжига, °С
1	10	800	50	800
2	40	800	80	800
3	10	1100	50	1100
4	40	1100	80	1100
5	10	950	50	950
6	40	950	80	950
7	25	800	65	800
8	25	1100	65	1100
9	25	950	65	950

Все смеси готовили в количестве 100 г путем тщательного перемешивания измельченных (проход через сито с сеткой №008) компонентов. Вначале сырьевые материалы смешивали всухую, затем увлажняли до 7%. Из полусухой

массы прессовали плитки размером 20×20×7 мм, высушивали и обжигали в течение 1 ч согласно табл. 1. Обожженные плитки представлены на фото (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид плиток 1-й серии после обжига

Функциями отклика выбраны свойства обожженных материалов: объемная усадка (ΔV), кажущаяся плотность ($\rho_{\text{каж}}$), открытая пористость ($P_{\text{откр}}$), водопоглощение (B) и предел прочности на сжатие ($\sigma_{\text{сж}}$). Определения для каждого состава выполнены на трех плитках,

относительная погрешность измерения не превышала допустимых значений, в табл. 2 представлены средние значения. Составы 2-й серии 2-4 и 2-8 при обжиге расплавились и показали нулевые значения водопоглощения и открытой пористости.

Таблица 2

Свойства плиток в зависимости от количества стеклобоя и температуры обжига

Номер	Стеклобой, мас. % X	T, °C Y	ΔV , %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	B, %	$P_{\text{откр}}$, %	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа
1-я серия							
1	10	800	4,2	1,79	16,88	30,59	16,0
2	40	800	3,2	1,84	13,75	26,65	11,7
3	10	1100	3,4	1,85	14,70	28,41	18,2
4	40	1100	12,1	2,00	3,04	6,38	199,2
5	10	950	2,3	1,85	15,99	30,37	11,7
6	40	950	6,3	1,83	13,47	26,23	19,9
7	25	800	3,3	1,77	15,67	30,68	16,6
8	25	1100	14,2	1,99	9,52	19,79	60,0
9	25	950	6,7	1,86	14,52	28,29	36,8
2-я серия							
1	50	800	1,59	1,74	16,48	29,56	Не определена
2	40	800	4,09	1,64	13,26	24,82	
3	10	1100	19,14	2,08	0,937	2,08	
4	40	1100	–	2,34	0	0	
5	10	950	9,14	1,92	5,34	11,21	
6	40	950	13,37	2,00	4,52	9,55	
7	25	800	4,53	1,87	13,07	24,73	
8	25	1100	–	2,35	0	0	
9	25	950	8,60	1,92	10,65	21,01	

Математическая экспериментальных результатов позволила установить аналитические зависимости для расчета свойств обожженных

1-я серия составов:

$$\Delta V = 8,9294 + 2,4125X_1 + 4,0775Y + 2,2137XY - 3,9292X^2 + 0,0858Y^2$$

$$\rho_{\text{каж}} = 1,8664 + 0,0378X_1 + 0,0757Y + 0,028XY - 0,0232X^2 + 0,0213Y^2$$

$$B = 14,9867 - 3,0783X_1 - 3,335Y - 2,385XY - 0,395X^2 - 2,625Y^2$$

$$P_{\text{откр}} = 29,1022 - 5,3233X_1 - 5,5717Y - 4,9875XY - 1,2033X^2 - 5,1483Y^2$$

$$\sigma_{\text{сж}} = 1,7567 + 3,1383X_1 + 3,9317Y + 4,5475XY + 0,785X^2 + 3,035Y^2$$

2-я серия составов:

$$\Delta V = 10,0483 + 2,115X_1 + 9,2779Y + 0,865XY + 0,4825X^2 + 2,3112Y^2$$

$$\rho_{\text{каж}} = 2,0089 + 0,04X_1 + 0,2533Y + 0,09XY - 0,0933X^2 + 0,0567Y^2$$

$$B = 14,9867 - 0,8295X_1 - 6,9788Y + 0,5708XY - 1,1505X^2 + 0,4545Y^2$$

$$P_{\text{откр}} = 15,5078 - 1,4133X_1 - 12,8383Y + 0,665XY - 2,3767X^2 - 0,3917Y^2$$

В представленных уравнениях X и Y выражены в кодированных переменных, предел варьирования которых изменяется от -1 до +1. Для решения уравнений следует пересчитать натуральные значения параметров в кодированные по выражениям:

для 1-й серии составов:

$$X_{\text{код}}^1 = \frac{(X_{\text{нм}}^1 - 25)}{15}; \quad Y_{\text{код}} = \frac{(Y_{\text{нм}} - 950)}{150};$$

для 2-й серии составов:

$$X_{\text{код}}^2 = \frac{(X_{\text{нм}}^2 - 65)}{15}; \quad Y_{\text{код}} = \frac{(Y_{\text{нм}} - 950)}{150}.$$

материалов системы «глина – стеклобой» в указанных пределах варьирования независимых параметров X и Y.

Например, при расчете водопоглощения (B) керамики, полученной путем обжига при 980°C смеси огнеупорной глины и боя тарного стекла, взятых в соотношении 66:34. Значения переменных в кодированных единицах будут равны:

$$X_{\text{код}}^1 = \frac{(34 - 25)}{15} = 0,6; \quad Y_{\text{код}} = \frac{(980 - 950)}{150} = 0,2.$$

$$B = 14,9867 - 3,0783 \cdot 0,6 - 3,335 \cdot 0,2 - 2,385 \cdot 0,6 \cdot 0,2 - 0,395(0,6)^2 - 2,625(0,2)^2 = 11,9.$$

Результаты решения полученных уравнений регрессии для 1-й и 2-й серии составов были представлены 3D-поверхностями и номограммами в виде изолиний исследованных свойств в координатном поле варьлируемых переменных

«стеклобой – температура». Объемные изображения создают наглядное представление об основных тенденциях изменения свойств. Номограммы дают возможность быстро и точно определить величину любого из исследованных свойств при заданных значениях параметров. На рис. 2 показаны номограммы водопоглощения материалов, например, можно определить водопоглощение плитки, спрессованной смеси (66 % глины и 34% стеклобоя) и обожженной при 980°C (1-я серия).

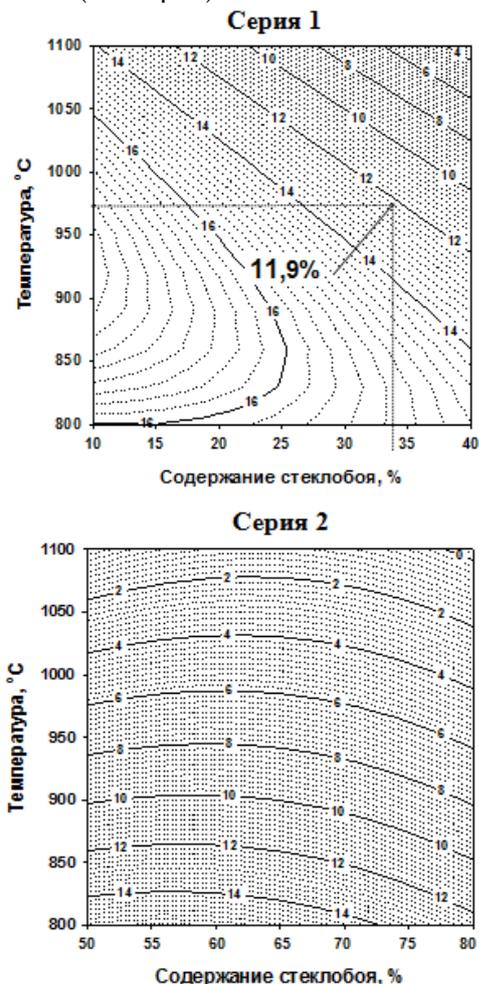


Рис. 2. Номограммы для расчета водопоглощения материалов

Процесс получения из пористой непрочной заготовки-сырца монолитного керамического или стеклокристаллического материала является достаточно сложным и в зависимости от состава шихты, природы ее отдельных компонентов, режима обжига может протекать по типу жидко- и твердофазного спекания. Анализ полученных зависимостей изменения свойств позволяет предположить, что в системе «глина – стеклобой» спекание происходит, в основном, по жидкофазному механизму, при этом источником жидкой фазы является стекольный бой [9]. Для тарного стекла температура текучести, определяемая вязкостью 10^8 Па·с, равна 670°C, следовательно при температурах обжига (от 800 до 1100°C) стекло находилось в жидком состоя-

нии. В то же время значение вязкости существенно зависит от температуры, так при 800°C оно составляло $10^{5,6}$ Па·с, а при 1100°C – на три порядка меньше, $10^{2,6}$ Па·с.

Полученные аналитические и графические зависимости послужат ориентиром при разработке составов масс на базе композиций «глина – стеклобой» и получении керамических и стеклокристаллических материалов с заданными свойствами. Следует отметить, что отклонение от принятых в работе условий эксперимента, например, использование различных типов глины, введение в состав массы дополнительных ингредиентов (песок, зола, шлак, каменная пыль и др.), изменение режима обжига, давления прессования и т.п. в определенной мере будет снижать точность априорной оценки свойств разрабатываемых материалов по полученным уравнениям регрессии и номограммам. В то же время основной тренд будет сохраняться, что позволит более оперативно и качественно создавать и совершенствовать материалы на базе системы «глина – стеклобой».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Отходы стекла и проблемы их переработки// Стеклобоя. – 2011. – 1. – С.
2. Маркетинговое исследование рынка переработки стеклобоя (отходов стекла). – М., 2011. – 57 с.
3. Мелконян Р.Г. Организация системы заготовки и переработки стеклобоя/ Р.Г. Мелконян// Стеклобоя. – 2000. – №8. – С.10–11.
4. Рынок переработки отходов стекла// Стеклобоя. – 2012. – №1. – С.
5. Минько Н. И. Технологические, энергетические и экологические аспекты сбора и использования стеклобоя/ Н. И. Минько, В. Н. Болотин, Н.Ф. Жерновая //Стекло и керамика. – 1999. – №5. – С. 3–6.
6. Деревянко А.В. Зарубежный опыт сбора и переработки стеклобоя/ А.В. Деревянко, И.Г. Степанчикова // М., ГУП «Экотехпром». URL: <http://www.eco-pro.ru/db/ecopolitic/33/show/> (дата обращения 20.04.2012).
7. Использование стеклобоя. Стеклокерамит. URL: <http://www.cristalny.ru/ispolzovanie-stekloboya-steklokeramit.html> (дата обращения 14.04.2012).
8. Бакунов В.С.. Многофункциональный керамический строительный материал – керпен/ В.С. Бакунов, В.А. Кочетков, А.В. Надденный, Б.С. Черепанов, Е.М. Шелков// Строительные материалы. – 2004. – №11. – С. 10–11.
9. Туленбаев Ж. С. Спекание смесей порошков в системе ФКС – глина – стеклобой. Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, Казахстан. URL: http://www.rusnauka.com/16_ADEN_2010/Stroitelstvo/68873.doc.htm (дата обращения 22.04.2012).