

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И СТЕКОЛЬНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОГЛАЗУРУЮЩЕЙСЯ ОБЛИЦОВОЧНОЙ КЕРАМИКИ

И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов, О.Г. Селиванов

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

Представлены результаты разработки состава шихты на основе малопластичной глины, включающего отходы непластифицированного поливинилхлорида в качестве выгорающей добавки, бой листового оконного стекла в качестве флюсующе-упрочняющей добавки и дополнительно содержащего борную кислоту в качестве плавня. Данный состав позволяет комплексно утилизировать два вида отходов потребления с получением керамических облицовочных материалов высокого качества. При этом могут использоваться отходы непластифицированного поливинилхлорида любой степени чистоты и деструкции. Практическое использование разработанного состава позволяет расширить сырьевую базу производства строительной керамики, уменьшить себестоимость изделий и снизить техногенную нагрузку на окружающую среду от отходов.

Ключевые слова: полимерные отходы, поливинилхлорид, стекольные отходы, малопластичная глина, плавень, борная кислота, самоглазурующаяся керамика, облицовочная керамика, энергоэффективность

The Use of Polymer and Glass Waste to Obtain a Self-Glazing Facing Ceramic

I.A. Vitkalova, A.S. Torlova, E.S. Pikalov, O.G. Selivanov

Vladimir State University named after Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletov, 600000 Vladimir, Russia

The results of the development of a composition of a mixture based on low-plastic clay, which includes the waste of unplasticized polyvinyl chloride as some combustible additives, the cullet of common window glass as a flux-hardening additive and additionally containing boric acid as a flux, are presented. This composition allows you to comprehensively dispose of two types of consumption waste with obtaining high quality ceramic facing materials. In this case, waste of unplasticized polyvinyl chloride of any degree of purity and destruction can be used. Practical use of the developed composition allows you to expand the raw material base for the production of building ceramics, reduce the cost of products and reduce the environmental load from waste.

Keywords: polymer waste, polyvinyl chloride, glass waste, low-plastic clay, fluff, boric acid, self-glazing ceramics, facing ceramics, energy efficiency

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-11-38-42

Основными тенденциями в производстве материалов и изделий строительного назначения являются повышение основных эксплуатационных свойств, расширение сырьевой базы и ассортимента продукции, а также снижение себестоимости и энергоёмкости производства.

Одновременного расширения сырьевой базы и снижения себестоимости часто достигают благодаря использованию низкосортных сырьевых материалов, в

том числе на основе промышленных и бытовых отходов, применяемых совместно с различного рода добавками, которые позволяют получать строительные материалы и изделия. Наиболее актуальными технологиями в этом случае являются методы переработки, позволяющие использовать вторичные сырьевые материалы в качестве функциональных добавок, и способы утилизации, направленные на комплексную утилизацию различного рода отходов, в первую оче-

редь крупнотоннажных и трудно утилизируемых [1–5].

В данной работе рассматривается возможность комплексной утилизации полимерных и стекольных отходов в производстве облицовочной керамики на основе малопластичной глины. Применение малопластичных глин без функциональных добавок невозможно в связи с низкими значениями прочности и морозостойкости изделий, а также из-за высокого трещинообразования при обжиге [3, 5]. Необхо-

димостью утилизации полимерных и стекольных отходов связана с большим разнообразием источников их образования, с высокими темпами накопления в больших количествах, а также с малой распространенностью технологий их утилизации в случае отходов потребления.

Актуальность данной работы заключается в одновременном использовании первичного сырья низкого качества и вторичных отходов потребления с получением строительной керамики, которая по своим основным эксплуатационным свойствам позволяет использовать ее в производстве облицовочных изделий с повышенной энергоэффективностью.

Материалы и методы исследования

Основным компонентом шихты для получения разрабатываемого материала являлась глина Суворотского месторождения Владимирской области, которая имела следующий состав, % по массе: 67,5 SiO₂; 10,75 Al₂O₃; 5,85 Fe₂O₃; 2,8 CaO; 1,7 MgO; 2,4 K₂O; 0,7 Na₂O. Число пластичности, определенное для данной глины по стандартной методике, равнялось 5,2, что позволяет отнести ее к малопластичным в соответствии с ГОСТ 9169-75 [6, 7]. Следовательно, разработка составов шихт на основе данной глины с получением керамических изделий высокого качества возможна только с использованием функциональных добавок.

Полимерные отходы в разрабатываемом составе шихты выполняли роль выгорающей добавки для повышения пористости и снижения теплопроводности материала. В данной работе использовались отходы потребления непластифицированного поливинилхлорида (НПВХ), в частности отходы строительных профилей (плинтусов, стыковочных и оконных профилей) и отделочных панелей (рис. 1, а), которые в достаточном количестве скапливаются в результате строительных и ремонтных работ. Подобного рода отходы потребления мало востребованы предприятиями по переработке в связи с наличием неполномерных включений и разной степени деструкции НПВХ, не

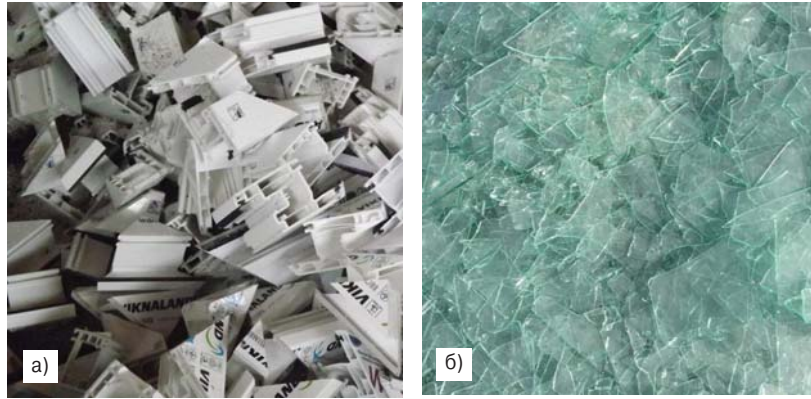
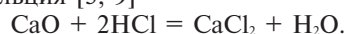


Рис. 1. Отходы НПВХ (а) и бой листового оконного стекла (б)
Fig. 1. UPPH waste (a) and the cullet of sheet window glass (b)

позволяющих получать из них качественные изделия. Дополнительную сложность переработки отходов НПВХ создает низкая термостабильность данного полимера [8]. В связи с этим наиболее простым и эффективным методом его переработки является термическая утилизация, что позволило авторам данной работы ранее использовать отходы НПВХ в качестве выгорающей добавки для повышения энергоэффективности строительной керамики на основе исследуемой глины [3].

При выгорании НПВХ следует учитывать высокую токсичность продуктов горения, в первую очередь паров соляной кислоты и различных хлорорганических соединений, в том числе диоксинов. Для нейтрализации продуктов горения их необходимо отводить в специальные камеры дожигания, где они разлагаются при температурах 1200–1400 °С. Для утилизации паров соляной кислоты следует использовать метод сухой очистки, заключающийся во введении в дымовые газы негашеной извести, оксида магния или гидроксида натрия, которые в результате реакции с соляной кислотой образуют безвредные соединения. Например, негашеная известь нейтрализует хлористый водород с образованием хлорида кальция [3, 9]



Для окончательного обезвреживания дымовых газов следует применять сорбционные методы очистки.

Стекольные отходы в разрабатываемом составе шихты выполняли роль флюсующе-упрочняющей добавки для повышения

прочности и снижения водопоглощения материала. В данной работе применялся бой листового оконного стекла, получаемый в результате измельчения отходов потребления (рис 1, б) следующего состава, % по массе: 73,5 SiO₂; 7,4 CaO; 1,9 MgO; 11,1 Na₂O; 5,2 K₂O; 0,9 Al₂O₃ [8]. Данный вид отходов относительно мало востребован в связи с возможным наличием включений и различии в составах стекла у разных предприятий. Возможность использования отходов в производстве строительных материалов доказывалась результатами ранее проведенных, в том числе авторами данной работы, исследований [5, 8, 10].

В разрабатываемый состав шихты дополнительно вводится пламень, роль которого выполняла борная кислота марки В 2-го сорта (ГОСТ 18704-78) с массовой долей основного вещества 98,6 % и использование которой ранее позволило авторам повысить прочность и снизить водопоглощение керамики на основе исследуемой глины [3], а при введении совместно с другими флюсующими добавками позволило получить эффект самоглазурования [5–7]. Самоглазурование поверхности керамики существенно снижает водопоглощение и повышает морозостойкость, что важно для облицовочных изделий.

Образцы разрабатываемого керамического материала получали по технологии полусухого прессования [5]. Перед использованием малопластичная глина и отходы раздельно измельчались с отбором фракции с частицами размером не более 0,63 мм и высушивались до постоянной

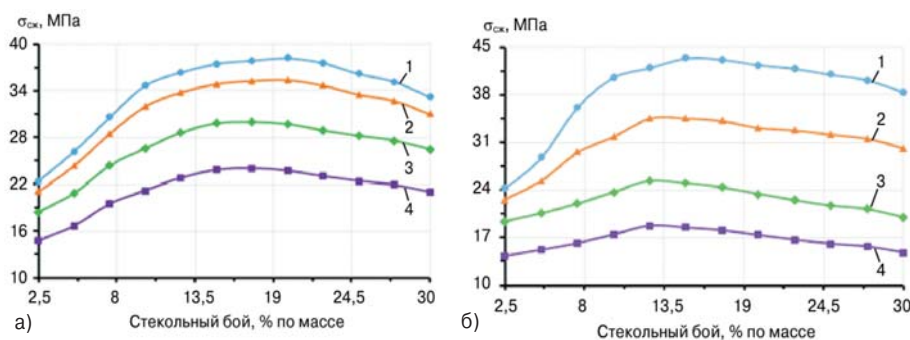


Рис. 2. Зависимость прочности керамики от содержания стеклового боя для различных количеств отходов НПВХ при введении 2,5 (а) и 5 % по массе (б) борной кислоты:

1–4 – 2,5; 5; 10 и 20 % по массе отходов НПВХ соответственно

Fig. 2. The dependence of the strength of ceramics on the content of glass cullet for various amounts of non-alcohol-based wastes with the introduction of 2.5 (a) and 5 % by weight (b) of boric acid:

1–4 – 2.5; 5; 10 and 20 % by weight of UPPH waste, respectively

массы. Все компоненты шихты перемешивались в заданных соотношениях в сухом виде, а затем в полученную шихту добавляли 8 % по массе воды и вновь перемешивали до получения однородной формовочной массы. Из полученной массы при удельном давлении прессования 15 МПа формовали образцы, которые обжигали при температуре выдержки, равной 1050 °С. Образцы по каждому рассматриваемому составу шихты изготавливали сериями по три образца в каждой и при обработке экспериментальных данных использовали данные, представляющие собой средние арифметические значения по трем параллельным опытам.

У образцов по стандартным для строительной керамики методикам определяли прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$, МПа) и изгиб ($\sigma_{изг}$, МПа), водопоглощение (В, %), морозостойкость (М, циклы) и теплопроводность (λ , Вт/м·°С).

При оценке значений свойств разрабатываемой керамики использовали требования ГОСТ 530-2012 в связи с тем, что состав шихты может быть использован в производстве облицовочного (лицевого) кирпича.

Результаты исследования и их обсуждение

На первом этапе экспериментальных исследований было изучено влияние содержания стеклового боя и отходов НПВХ в составе шихты на основные для облицовочного материала свойства: прочность на сжатие и водопоглощение. При этом учитывали, что прочность на сжатие должна быть максимально возможной, а водопоглощение должно быть как можно более низким, но не меньше установленного ГОСТ 530-2012 минимума в 6 %, иначе материал не будет иметь прочного сцепления со строительным раствором.

Количество вводимой борной кислоты в составе шихты достигало 2,5 и 5 % по массе, этот интервал, по ранее установленным авторами данным, позволяет наиболее эффективно использовать такую добавку для жидкофазного спекания керамики, приводящего к повышению прочности и снижению водопоглощения. При введении менее 2,5 % по массе борной кислоты влияние этой добавки незначительно, а при введении более 5 % по массе наблюдается избыток стекловидной фазы, приводящий к потере формы изделиями и снижению прочности керамики [5, 7].

На рис. 2 представлены зависимости прочности на сжатие от различного содержания стеклового боя и отходов НПВХ. Как видно из полученных данных, при увеличении количества стеклового боя до значений 15–20 % по массе происходит повышение прочности, а при более высоких количествах данной добавки прочность начинает снижаться. Это связано с тем, что стекловидный бой при обжиге образует расплав, который способствует жидкофазному спеканию и после охлаждения образцов выступает в роли связующего между частицами керамики [5].

Повышение прочности связано с тем, что за счет использования стеклобоя в материале образуется прочный каркас из частиц керамики, контактирующих между собой через слои стекловидной фазы. Введение борной кислоты способствует повышению количества образующейся стекловидной фазы и снижает температуру начала ее образования [5, 6]. Этим объясняются более высокие значения прочности при сжатии и более пологий спад прочности при введении 5 % по массе борной кислоты.

Снижение прочности на сжатие связано с избытком стекловидной фазы, при котором во время обжига наблюдается оплавление и деформация образцов, особенно на гранях. После охлаждения образуется структура, в которой расстояние между частицами керамики повышается настолько, что стекловидная фаза выступает уже не как связующее, а как одна из составляющих объема материала, которая в отличие от кристалличе-

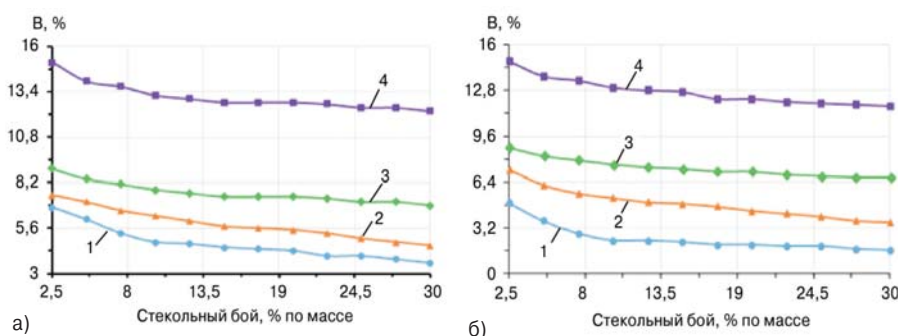


Рис. 3. Зависимость водопоглощения керамики от содержания стеклового боя для различных количеств отходов НПВХ при введении 2,5 (а) и 5 % по массе (б) борной кислоты (обозначения см. рис. 1)

Fig. 3. The dependence of ceramic water absorption on the content of glass cullet for various amounts of non-alcohol-based wastes upon administration of 2.5 (a) and 5 % by weight (b) of boric acid (designations see Fig. 1)

ских фаз керамики отличается меньшей прочностью и хрупкостью [5].

Введение отходов НПВХ ожидаемо снижает прочность на сжатие в связи с тем, что выгорающая добавка приводит к образованию пор внутри материала, которые уменьшают площадь контакта между кристаллическими и стекловидными фазами в объеме материала, снижая исследуемое свойство.

На рис. 3 представлены зависимости водопоглощения от различного содержания стекольного боя и отходов НПВХ. Как видно из полученных данных, при повышении количества стекольного боя и борной кислоты водопоглощение снижается. Это связано с тем, что образующаяся при введении данных добавок стекловидная фаза заполняет значительное количество пор и пустот в объеме материала. При этом большинство оставшихся пор или переходят из открытых в закрытые, или их величина уменьшается до размеров, в которые вода проникнуть не может [5, 6].

Введение отходов НПВХ ожидаемо повышает водопоглощение, так как при выгорании данной добавки образуются открытые поры, через которые из материала выходят продукты выгорания. Значительное повышение водопоглощения керамики наблюдается при введении от 10 до 20 % по массе НПВХ в состав шихты.

На втором этапе экспериментальных исследований было изучено влияние содержания стекольного боя и отходов НПВХ в составе шихты на теплопроводность керамики, снижение которой необходимо для повышения энергоэффективности материала, что является одной из целей данной работы.

Было установлено (рис. 4), что при повышении количества стекольного боя и борной кислоты в составе шихты теплопроводность керамического материала повышается. Это связано с тем, что, как было указано выше, стекловидная фаза, образуемая данными добавками, заполняет поры и пустоты в материале и ее теплопроводность выше ($\approx 0,92 \text{ Вт/м}\cdot\text{°C}$), чем теплопроводность кристаллических фаз в объеме материала

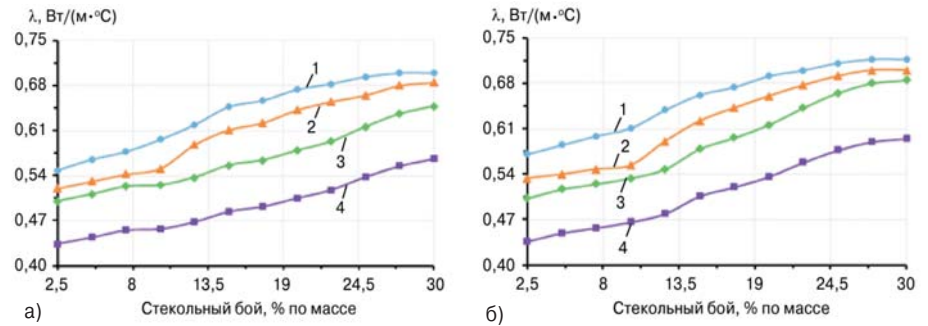


Рис. 4. Зависимость теплопроводности керамики от содержания стекольного боя для различных количеств отходов НПВХ при введении 2,5 (а) и 5 % по массе (б) борной кислоты (обозначения см. рис. 1)

Fig. 4. The dependence of the thermal conductivity of ceramics on the content of glass cullet for various amounts of non-alcohol-based wastes upon administration of 2.5 (a) and 5% (b) of boric acid (for designations see Fig. 1)

($\approx 0,6-0,8 \text{ Вт/м}\cdot\text{°C}$ в зависимости от пористости). В свою очередь, введение отходов НПВХ снижает теплопроводность, так как способствует образованию пор и пустот, которые оказываются заполнены воздухом, теплопроводность которого очень низкая ($\approx 0,026 \text{ Вт/м}\cdot\text{°C}$).

В связи с тем, что получаемая керамика должна быть энергоэффективной, то есть в соответствии с ГОСТ 530-2012 обладать теплопроводностью не выше $0,46 \text{ Вт/м}\cdot\text{°C}$, а разработанный состав шихты должен обеспечивать утилизацию как можно большего количества отходов, на основании полученных данных было принято решение ограничить количество вводимой борной кислоты до 2,5 % по массе и вводить стекольный бой в количестве 5 % по массе. Полностью исключить введение борной кислоты невозможно, так как данная добавка обеспечивает жидкофазное спекание материала и совместно со стекольным боем приводит к появлению эффекта самоглазурования поверхности образцов керамики, позволяя использовать получаемый керамический материал в производстве облицовочного кирпича.

Повышение количества стекольного боя свыше 5 % по массе также нерационально, так как избыток стекловидной фазы приводит к потере формы изделиями и делает введение выгорающей добавки нецелесообразным из-за заполнения образующихся пор стекловидной фазой.

Количество отходов НПВХ, позволяющее получить энергоэффективную керамику, находится в пределах от 10 до 20 % по массе. Для более точного определения количества отходов НПВХ, которые могут быть введены в состав шихты, на третьем этапе выполнения данной работы были проведены дополнительные исследования влияния выгорающей добавки на основные свойства разрабатываемой керамики. Как следует из полученных данных (см. таблицу), введение 17,5 % по массе отходов НПВХ позволяет получить энергоэффективный по значению теплопроводности керамический материал. В то же время введение свыше 17,5 % по массе отходов НПВХ не позволяет получить керамику, соответствующую нормативным требованиям по морозостойкости. В связи с этим данное количество отходов

Характеристики разрабатываемого композиционного материала
Characteristics of the developed composite material

| Показатель | ГОСТ 530-2012 | Количество отходов НПВХ, % по массе | | | | |
|---------------------------|---------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 10 | 12,5 | 15 | 17,5 | 20 |
| Прочность, МПа: | | | | | | |
| | на сжатие | > 2,5 | 20,9 | 20,3 | 19,4 | 19,1 |
| на изгиб | > 0,7 | 8,7 | 8,5 | 8,1 | 8 | 7 |
| Водопоглощение, % | > 6 | 8,4 | 9,2 | 10,7 | 12 | 14 |
| Морозостойкость, циклы | > 35 | 42 | 40 | 38 | 36 | 33 |
| Теплопроводность, Вт/м·°C | < 0,46 | 0,511 | 0,487 | 0,472 | 0,454 | 0,444 |

НПВХ было выбрано максимальным для введения в состав шихты.

Выводы

В результате проведенных исследований был разработан состав шихты на основе малопластичной глины Владимирской области, дополнительно включающий до 17,5 % по массе отходов НПВХ, 5 % по массе стекольного боя и 2,5 % по массе борной кислоты. Данный состав позволяет получить керамический материал с эффектом самоглазурования поверхности, который по прочности сравним с керамическим кирпичем марки М200 и соответствует норматив-

ным требованиям, предъявляемым к нему, по значениям других свойств. По теплопроводности разработанный материал может быть использован в производстве условно-эффективных изделий.

Применение разработанного состава позволяет расширить сырьевую базу производства облицовочной керамики за счет использования малопластичной глины, полимерных и стекольных отходов. При этом полимерные отходы применяются в качестве выгорающей добавки, а стекольные отходы являются флюирующе-упрочняющей добавкой. Преимуществом разработанного состава шихты является возмож-

ность использования полимерных отходов любой степени чистоты и деструкции, что позволяет утилизировать отходы, которые не могут быть эффективно переработаны по другим технологиям утилизации.

Таким образом, разработанный состав шихты позволяет комплексно утилизировать полимерные и стекольные отходы в производстве облицовочного кирпича, что, с одной стороны, снижает техногенную нагрузку на окружающую среду от отходов, а с другой — позволяет получать качественные изделия при низкой себестоимости используемых сырьевых материалов.

Литература

1. Киреева Ю.И. Строительные материалы. Учеб. пособие для студентов строительных специальностей. 2-е изд., доп. Новополюск, ПГУ, 2010. 356 с.
2. Руднов В.С., Владимирова Е.В., Доманская И.К., Герасимова Е.С. Строительные материалы и изделия. Учеб. пособие. Под общ. ред. И.К. Доманской. Екатеринбург, Изд-во Урал. ун-та, 2018. 203 с.
3. Перовская К.А., Петрина Д.Е., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Применение полимерных отходов для повышения энергоэффективности стеновой керамики. Экология промышленного производства. 2019. № 1. С. 7–11.
4. Чумаченко Н.Г., Коренькова Е.А. Промышленные отходы — перспективное сырье для производства строительных материалов. Промышленное и гражданское строительство. 2014. № 3. С. 20–24.
5. Шахова В.Н., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Получение облицовочной керамики с использованием несортированного боя тарных стекол. Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 2. С. 36–41.
6. Шахова В.Н., Березовская А.В., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Сысоев Э.П. Разработка облицовочного керамического материала с эффектом самоглазурования на основе малопластичной глины. Стекло и керамика. 2019. № 1. С. 13–18.
7. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Использование отходов, содержащих тяжелые металлы, для получения кислотоупорной керамики с эффектом самоглазурования. Экология промышленного производства. 2018. № 2(102). С. 2–6.
8. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка способа получения облицовочного композиционного материала на основе полимерных и стекольных отходов. Экология промышленного производства. 2018. № 3. С. 2–6.
9. Солдатенко Н.А., Васюков В.В., Халтурин В.Г. Термическая утилизация полимерных отходов, содержащих поливинилхлорид. Экология и промышленность России. 2009. Октябрь. С. 16.
10. Пузанов С.И., Кетов А.А. Комплексная переработка стеклобоя в производстве строительных материалов. Экология и промышленность России. 2009. Декабрь. С. 4–7.

References

1. Kireeva Yu.I. Stroitel'nye materialy. Ucheb. posobie dlya studentov stroitel'nykh spetsial'nostei. 2-e izd., dop. Novopolotsk, PGU, 2010. 356 s.
2. Rudnov V.S., Vladimirova E.V., Domanskaya I.K., Gerasimova E.S. Stroitel'nye materialy i izdeliya. Ucheb. posobie. Pod obshch. red. I.K. Domanskoi. Ekaterinburg, Izd-vo Ural. un-ta, 2018. 203 s.
3. Perovskaya K.A., Petrina D.E., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Primenenie polimernykh otkhodov dlya povysheniya energoeffektivnosti stenovoi keramiki. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. 2019. № 1. S. 7–11.
4. Chumachenko N.G., Koren'kova E.A. Promyshlennye otkhody — perspektivnoe syr'e dlya proizvodstva stroitel'nykh materialov. Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo. 2014. № 3. S. 20–24.
5. Shakhova V.N., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Poluchenie oblitsovochnoi keramiki s ispol'zovaniem nesortirovannogo boya tarnykh stekol. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2019. T. 23. № 2. S. 36–41.
6. Shakhova V.N., Berezovskaya A.V., Pikalov E.S., Selivanov O.G., Sysoev E.P. Razrabotka oblitsovochnogo keramicheskogo materiala s efektom samoglazurovaniya na osnove maloplastichnoi gliny. Steklo i keramika. 2019. № 1. S. 13–18.
7. Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ispol'zovanie otkhodov, soderzhashchikh tyazhelye metally, dlya polucheniya kislotoupornoi keramiki s efektom samoglazurovaniya. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. 2018. № 2(102). S. 2–6.
8. Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Razrabotka sposoba polucheniya oblitsovochnogo kompozitsionnogo materiala na osnove polimernykh i stekol'nykh otkhodov. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. 2018. № 3. S. 2–6.
9. Soldatenko N.A., Vasyukov V.V., Khalturin V.G. Termicheskaya utilizatsiya polimernykh otkhodov, soderzhashchikh polivinilkhlorid. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2009. Oktyabr'. S. 16.
10. Puzanov S.I., Ketov A.A. Kompleksnaya pererabotka stekloboya v proizvodstve stroitel'nykh materialov. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2009. Dekabr'. S. 4–7.

И.А. Виткалова – магистрант, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, 600000 Россия, г. Владимир, ул. Горького, д. 87, e-mail: scream7687@yandex.ru • А.С. Торлова – магистрант, e-mail: astorlova@mail.ru • Е.С. Пикалов – канд. техн. наук, доцент, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru • О.Г. Селиванов – инженер-исследователь, e-mail: selivanov6003@mail.ru

I.A. Vitkalova – Graduate Student, Vladimir State University named after Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletov, 600000 Russia, Vladimir, Gorky Str. 87, e-mail: scream7687@yandex.ru • A.S. Torlova – Graduate Student, e-mail: astorlova@mail.ru • E.S. Pikalov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru • O.G. Selivanov – Research Engineer, e-mail: selivanov6003@mail.ru