



## **Composite Materials on the Basis of Waste Glass and Sodium Silicate**

Lyuben LAKOV, Bojidar JIVOV, Stancho YORDANOV, Marin MARINOV,  
Krasimira TONCHEVA, Stefan RAFAILOV

Bulgarian Academy of Science, Institute of Metal Science, Equipment, and Technologies  
with Center for Hydro- and Aerodynamics “Acad. A. Balevski”, Sofia, Bulgaria,  
e-mail: [krasiton4@abv.bg](mailto:krasiton4@abv.bg)

### **Abstract**

The presence of significant quantities of glass waste raw materials (of different origin) creates prerequisites for research and development of technological capabilities for their effective recycling and manufacture of competitive products. Different fractions of foam silicate granules were obtained from waste glass and composite materials with their participation were developed. A series of test specimens prepared in laboratory conditions on the basis of granular foam glass and sodium silicate were studied. The principal factors determining the functional characteristics of the samples and the possible directions for their improvement by partial change of the compositions and the technological regime are considered. Some of the existing perspectives for obtaining and potential application of various insulation and color decorative cladding products from the developed composite material are presented.

**Keywords:** waste glass, sodium silicate, foam silicate granules

## **Композитни материали на базата на отпадъчно стъкло и натриев силикат**

Любен ЛАКОВ, Божидар ЖИВОВ, Станчо ЙОРДАНОВ, Марин МАРИНОВ,  
Красимира ТОНЧЕВА, Стефан РАФАИЛОВ

### **1. Увод**

Съществено предизвикателство при реконструкцията на съществуващия сграден фонд (изграден по различни строителни системи) и строителството на нови сгради представлява осигуряването на оптимална звукоизолация и енергийна ефективност. Изграждането на подходящи топло- и звукоизолационни системи, осигурява комфортен микроклимат в обитаемите помещения, понижава разхода на енергия за поддържане на благоприятна температурна среда и минимизира негативното въздействие от редица акустични фактори. В съвременното строителството значително приложение намират различни изолационни материали, някои от които се характеризират с недостатъчна надеждност при възникнали аварийни ситуации и ограничен експлоатационен период [1-5]. Поради това перспективна тенденция представлява употребата на иновативни изделия с адекватни комплексни показатели, изготвени на базата на устойчиви и дълготрайни материали. Интензивното развитие на съвременното материалознание и получените експериментални данни от редица мултидисциплинарни изследвания позволяват разработването на нови нетрадиционни производствени подходи и материали с подходящи функционални свойства [6-12].

Наличието на значителни количества разнообразни отпадъчни продукти практически неразградими в естествени условия създава предпоставки за анализиране на съществуващите технологични алтернативи за тяхното рециклиране до крайни изделия.

Специфична част от отпадъчните материали от различни стопански дейности и бита представлява силикатното стъкло, което може да се разглежда като пълноценна суровина за получаване на разнообразни продукти с подходящи експлоатационни показатели и продължителен срок на годност. Разработени са различни производствени методи за получаване на изделия от пеностъкло с топло- и звукоизолационни свойства [13-15], приложими като изолационни материали за облицовка на жилищни сгради, производствени обекти, съоръжения, плавателни съдове и други [13]. Като алтернативна суровина за изготвяне на пеностъклени продукти е възможна употребата на силикатно стъкло, синтезирано специално за целите на конкретното производство, но употребата на рециклирано отпадъчно стъкло е екологично по-целесъобразно и актуално решение. От пеностъклени гранули и стандартни хидравлични свързващи вещества [16,17] са получени композитни материали, съчетаващи свойствата на използваните компоненти и същевременно притежаващи иновативни характеристики [18-20]. За авторския колектив представлява професионален интерес продължаването на експерименталните разработки в тази насока с използване на други свързващи вещества [21].

Цел на настоящата работа е изследване на технологичните възможности за изготвяне на композитни материали на базата на гранулирано пеностъкло (получено от отпадъчни суровини) и натриев силикат с или без въвеждане в съставите на цинков оксид и обработка на експерименталните образци с воден разтвор на цинков дихлорид. Натриевият силикат е въведен в съставите чрез т. н. водно стъкло, което намира широко приложение в различни отрасли на промишлеността, строителството, бита и други сфери. Редица продукти изготвени с участие на натриев силикат проявяват ограничена устойчивост във водна среда, поради което интерес представлява прилагането на технологични решения позволяващи подобряване на експлоатационните показатели на материалите получени с негово участие.

## 2. Използвани материали и оборудване

При проведеното изследване като суровина са използвани отпадъчни стъклени опаковки от бита (бутилки и буркани), които са практически неразградими в естествена среда и представляват съществена част от генерираните количества отпадъчно стъкло с различен произход. Експерименталните образци са изготвени чрез използване на необходимите реагенти, консумативи и оборудване: прецизна везна модел РСВ 200-2 с външна калибровка „KERN“, топкова мелница със скорост на въртене – около 260 об./мин, стандартни сита (комплект), ахатов хаван, програмируема пещ LM 312.11 (Veb Electro bad Frankenhhausen), лабораторна сушилня „Astel“, модернизирана машина за провеждане на изпитвания опън/натиск „Amsler“, набор пинсети, бехерови чаши (250 и 500 мл), лабораторни вани 22x15x5.5 см, стъклени бъркалки, перфорирани шпатули, решетъчни стендове, формовъчни матрици,  $C_3H_8O_3$  (99.5 %) „Валерус“,  $CaCO_3$  (чза) „Валерус“, „Изи“ водно стъкло (състав по данни на производителя: <10% динатриев оксид, <28% силициев диоксид, вода) „Доверие-Грижа“ ЕАД,  $ZnO$  (чза) „Хим-спектър“ ООД,  $ZnCl_2$  (98%) „Валерус“ и др. Осигуреното отпадъчно стъкло е подложено на смилане в лабораторна топкова мелница, а от получената прахообразна маса са изготвени шихти чрез въвеждане на пенообразуващ агент, пластификатор и хомогенизиране. От получените различни шихтови състави е подготвен първичен гранулат, който е подложен на термично третиране, съгласно разработен технологичен режим, съобразен с специфичните характеристики на използвания пенообразувател и стъкловидната суровина. При проведените експерименти е използвана муфелна пещ с наличие на програматор, регулиращ скоростта на изменение на температурните стойности и продължителността на необходимите изотермични задръжки. Употребата на глицерин

(до 3 %) като пенообразуваща технологична добавка е мотивирана от експерименталните резултати от проведени предходни изследвания, при които са установени по-ниски температурни стойности на разпенване (до 850°C при изотермична задръжка от 10 минути) и по-благоприятни експлоатационни показатели при образци получени от състави със съдържание на  $C_3H_8O_3$ . Същевременно течният пенообразувател облекчава подготовката и хомогенизацията на шихтите, тъй като по-равномерно се разпределя в техния обем, отколкото пенообразувателите в прахообразно състояние. В процеса на термично разпенване от състави с наличие на глицерин са получени пеносиликатни продукти, характеризирани се предимно с тъмно сив до черен цвят и формирана по-равномерна „клетъчна“ структура на образците. От друга страна при изготвяне на гранулирано пеностъкло с различни цветови характеристики в шихтите се въвеждат оцветители, а в ролята на пенообразуващ агент се прилага  $CaCO_3$  (до 5 тег.%), което е съпроводено с повишаване на температурните стойности на разпенване до около 900°C при изотермична задръжка от 10-15 минути.

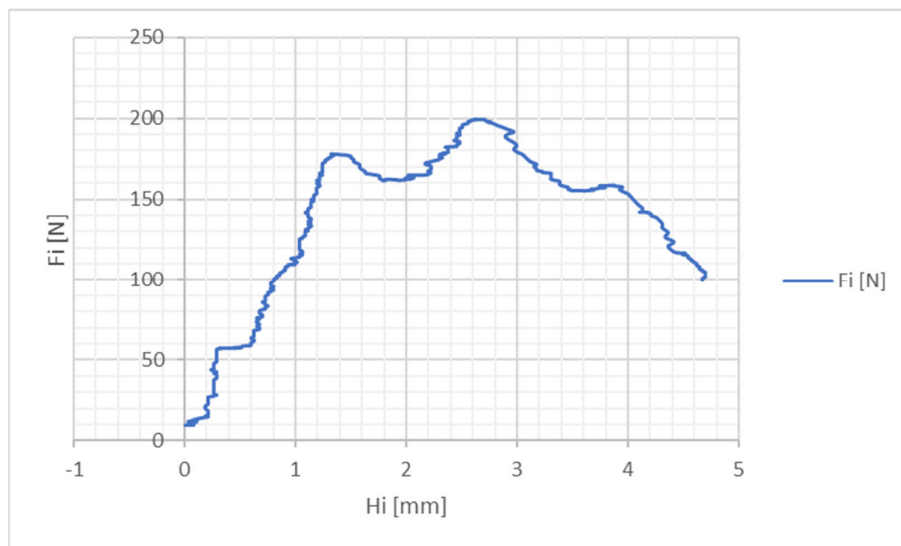
### 3. Технологичен подход, резултати и дискусия

Подготвени са серии експериментални състави (условно обозначени с маркировки 1a и 1b) получени от натриев силикат и въвеждане на 30 и 40 тег.% ZnO. При необходимост е възможно прилагането на подходящи оцветители към базовите състави. След извършената първоначална хомогенизация съставите са подлагани периодично (през 15 минути) на интензивно разбъркване (до окончателното им изчерпване) за предотвратяване на частично утаяване на въведения цинков оксид. Предварително подготвените порции от различни фракции гранулирано пеностъкло са въведени в съставите (натриев силикат-цинков оксид) чрез потапяне и разбъркване в продължение на 5 минути. След пълно омокряне на контактната повърхност на пеногранулите те са извлечени (на отделни порции) от съставите чрез перфорирана шпатула. Съществен технологичен фактор за понижаване масата на продукта е частичното отстраняване на течната фаза на свързващото вещество до оптимални количества. За тази цел отделните порции са поставени на решетъчни стендове за свободно оттичане на част от вискозната течна фаза в продължение на 2 часа, след което гранулите с остатъчното количество свързващо вещество са положени в предварително подготвени матрици за формоване. За избягване на възможно прилепване на пробните тела към формовъчните матрици, което би затруднило тяхното извличане и би създавало риск от частичното им разрушаване на вътрешните повърхности на формите е нанесено минимално количество прахообразен цинков оксид. След технологичен престой до 24 часа получените композитни образци с размери 20x20x20 мм са декофрирани (чрез разглобяване на матриците) и са потопени в лабораторни вани с 35% воден разтвор на  $ZnCl_2$  с температура 60°C за период от 1 до 7 денонощия.

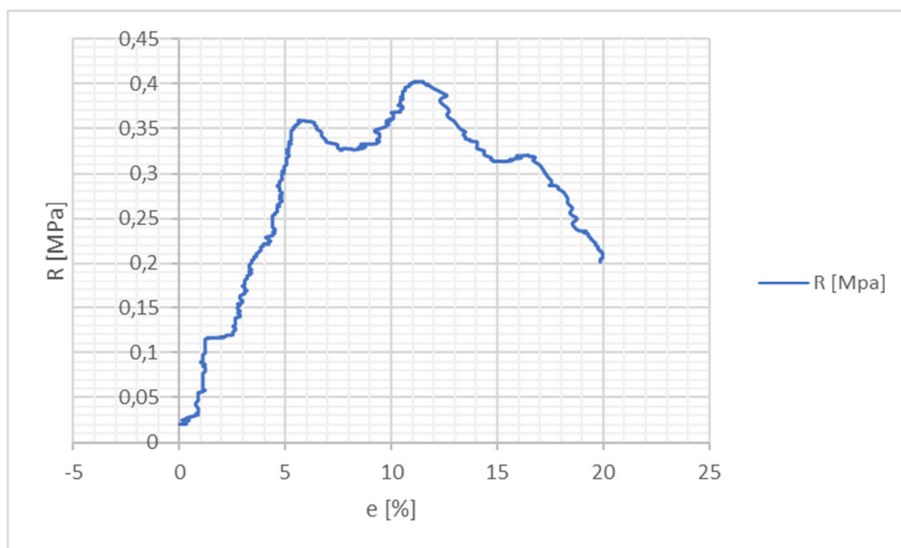
Паралелно с получените състави (серии 1a и 1b) са изготвени две допълнителни сери (№ 2 и 3) пробни тела от пеностъклени гранули и натриев силикат, без въвеждане в съставите на цинков оксид. След приключване на процеса на формоване и освобождаване на експерименталните образци от матриците към серия № 2 е приложена описаната експериментална методика чрез обработка с воден разтвор на  $ZnCl_2$  при идентични лабораторни условия. Последната серия (№ 3) композитни пробни тела е изготвена в ролята на сравнителна и не е подлагана на допълнителна технологична обработка след извличане от формовъчните матрици.

При извършените лабораторни физико-механични изпитвания на изготвените пробни тела чрез въвеждане в съставите на ZnO до 40 тег.% са регистрирани стойности

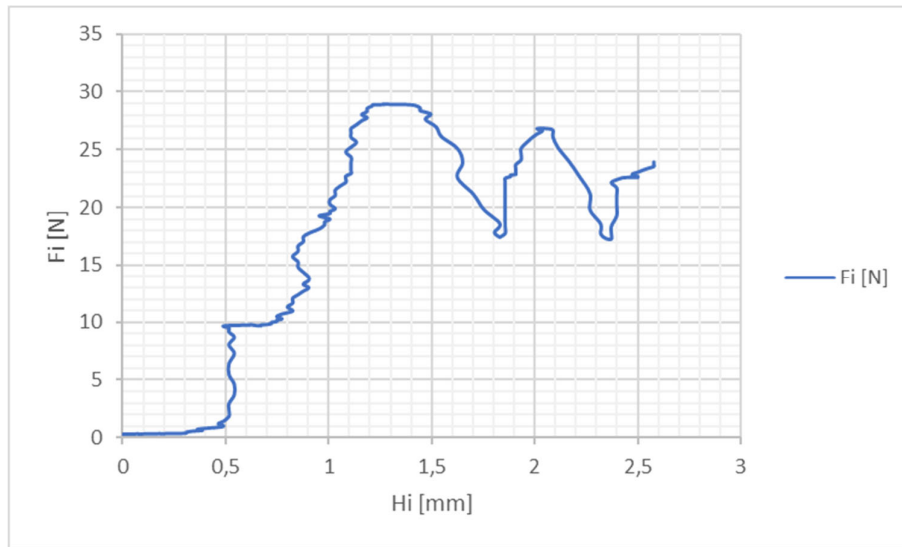
за якост на натиск до 0,4026 МРа (фиг. 1 и 2), докато при образци получени без наличие на цинков оксид е установена якост на натиск до 0,0481 МРа (фиг. 2 и 4).



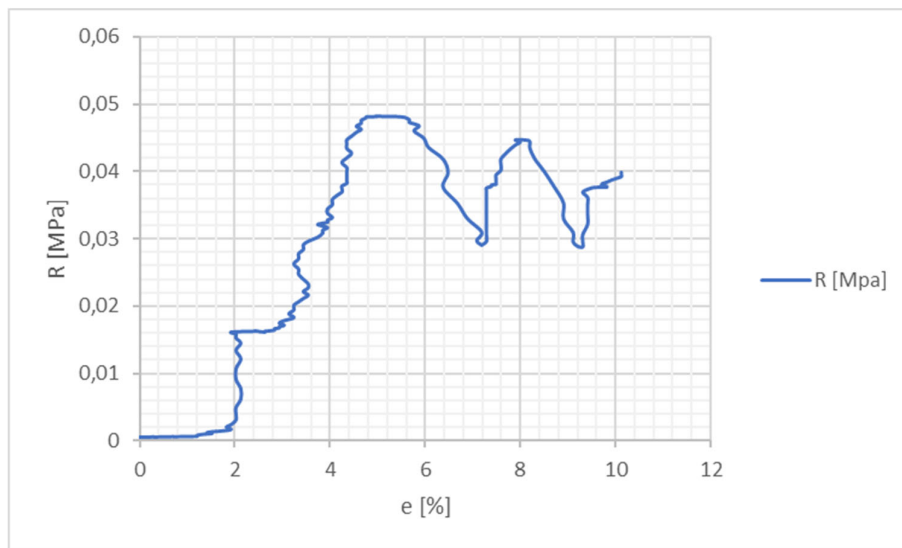
**Фигура 1.** Експериментални данни от изпитване на образец със съдържание на 40 тег.% ZnO: максимална сила на натиск  $F_m=199,29$  [N], максимално свиване  $H_m=2,73$  [mm].



**Фигура 2.** Експериментални данни от изпитване на образец със съдържание на 40 тег.% ZnO: максимално напрежение на натиск 0,4026 [MPa], деформация 11,30 [%].



**Фигура 3. Експериментални данни от изпитване на образец без наличие на ZnO: максимална сила на натиск  $F_m=28,88$  [N], максимално свиване  $H_m=1,31$  [mm].**



**Фигура 4. Експериментални данни от изпитване на образец без наличие на ZnO: максимално напрежение на натиск 0,0481 [MPa], деформация 5,15 [%].**

Изследвана е загубата на маса при получените серии образци при престой във водна среда (от 30 денонощия при стайна температура) чрез потапяне в лабораторни вани. При проведеното наблюдение е установено, че композитните пробни тела от получената сравнителна серия (№ 3) след престой от 40 до 50 минути във водна среда напълно губят целостта си и се разрушават до отделни пеногранули. Образците от серия № 2 получени чрез обработка с воден разтвор на  $ZnCl_2$  от 1 до 3 денонощия се разрушават напълно за период от 6 часа до 1 денонощие. В рамките на проведения експеримент по-голяма част

от пробните тела от серия № 2 (изготвени чрез престой във воден разтвор на  $ZnCl_2$  от 4 до 7 денонощия) запазват целостта си на композитни материали, като единствено в някои случаи е установено частично разрушаване и отпадане на единични гранули. Същевременно при тези образци е констатирано отделяне на гелоподобен продукт, който се наблюдава по тяхната повърхност и на дъното на лабораторните вани. При пробните тела е регистрирана допълнителна загуба на маса до около 17 % спрямо първоначалното тегло. Установено е, че образците изготвени чрез по-продължителна обработка с воден разтвор на цинков дихлорид се характеризират с по-ниска загуба на маса при престой във водна среда. По-значителна устойчивост и запазване целостта на пробните тела е констатирана при съставите с наличие на  $ZnO$ , като при образците с максимално съдържание на цинков оксид (40 тег.%) са установени най-ниски стойности на загуба на маса до 3% при отделни композити. При тези състави отделянето на гелоподобен продукт се наблюдава в незначителна степен за период от 30 денонощия.

Крайните характеристики на композитните продукти се обуславят от редица технологични фактори: състав и подготовка на шихтите (хомогенност, вид пенообразувател, наличие на оцветители и други), режим на термично разпенване, фракционен състав и плътност на получените пеносиликатни продукти, силикатен модул на използваното водно стъкло, въведено количество цинков оксид в съставите, разпределение на използваните фракции пеногранули в обема на композита, характеристики на подготовения воден разтвор на цинков дихлорид (концентрация, температура и други), продължителност на престоя на експерименталните образци в разтворите и други.

След оптимизиране на технологичния подход разработения композитен материал може да се разглежда като приложим за получаване на топло- и звукоизолационни изделия, а при употреба на цветни пеногранули и/или цветни свързващи състави е възможно изготвянето на разнообразни декоративни плоскости за облицовка на вътрешни стени на сгради.

#### **4. Изводи**

В лабораторни условия са изследвани технологичните възможности за изготвяне на композитни образци на база пеносиликатни гранули (получени от отпадъчно стъкло) и състави със съдържание на натриев силикат с или без въвеждане на цинков оксид до 40 тег.%. Подготвените серии пробни тела са подложени на обработка с воден разтвор на цинков дихлорид (от 1 до 7 денонощия), като с увеличаване на нейната продължителност нараства устойчивостта на композитите във водна среда.

При проведените изпитвания на получените пробни тела със съдържание на 40 тег.% цинков оксид са установени стойности за якост на натиск до 0,4026 МПа и загуба на маса при престой във водна среда до 3 %. Същевременно при различните серии образци без наличие на  $ZnO$  са регистрирани якост на натиск до 0,0481 МПа и частична загуба на маса или пълно разрушаване на композитите във водна среда.

Въз основа на лабораторните резултати е установено, че съставите със съдържание на  $ZnO$  са най-перспективни, но с цел подобряване на характеристиките на продукта е основателно извършването на определени изменения на разработения ориентиран технологичен подход: използване на водно стъкло с по-висок силикатен модул, въвеждане на по-големи количества цинков оксид в съставите, приложение на допълнителни компоненти повишаващи устойчивостта на съставите в агресивна среда, увеличаване концентрацията и температурата на водния разтвор от  $ZnCl_2$ , удължаване на престоя на образците във водния разтвор от  $ZnCl_2$  и периодична подмяна на разтвора.

След експериментално изследване и прилагане на някои от предвидените промени (с доказана целесъобразност) на съставите и технологичния режим, получените композитни материал могат да се разглеждат като потенциално подходящи за изготвяне на топло- и звукоизолационни продукти и цветни декоративни плоскости за вътрешна облицовка на стени.

## Литература

1. B. P., "Traditional, state of the art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities", *Energy and Buildings*, Vol. 43, Issue 10, 2011, pp. 2549-2563.
2. Pargana N., M. D. Pinheiro, J. D. Silvestre, J. Brito, "Comparative environmental life cycle assessment of thermal insulation materials of buildings", *Energy and Buildings*, Vol. 82, 2014, pp. 466-481.
3. Schiavoni S., F. D'Alessandro, F. Bianchi, F. Asdrubali, "Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 62, 2016, pp. 988-1011.
4. Aditya L., T. M. I. Mahlia, B. Rismanchi, H. M. Ng, M. H. Hasan, H. S. C. Metselaar, Oki Muraza, H. B. Aditiya, "A review on insulation materials for energy conservation in buildings", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 73, 2017, pp. 1352-1365.
5. Hill C., A. Norton, J. Dibdiakova, "A comparison of the environmental impacts of different categories of insulation materials", *Energy and Buildings*, Vol. 162, 2018, pp. 12-20.
6. Takahashi K., Y. Tanaka, "Material synthesis and design from first principal calculations and machine learning". *Comput. Mater. Sci.* 112, 2016, pp. 364–367.
7. Dehghanasiri R., D. Xue, P. V. Balachandran, M. R. Yousefi, L. A. Dalton, T. Lookman, E. R. Dougherty, "Optimal experimental design for materials discovery". *Comput. Mater. Sci.* 129, 2017, pp. 311–322.
8. Satyanarayana T., S. Sudhakar Reddy, "A Review on Chemical and Physical Synthesis Methods of Nanomaterials", *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*, Vol. 6 Issue I, 2018, pp. 2885-2889.
9. Alexandrova M., "New ceramic materials with electronic applications", PhD Dissertation, Doctoral program 01/02/2008 "Methods for control and testing of materials, products and equipment", in scientific field 5 Technical sciences, professional field 5.6. "Materials and materials science", Sofia, 2019, p. 120.
10. Babanli M. B., F. Prima, P. Vermaut, L. D. Demchenko, A. N. Titenko, S. S. Huseynov, R. J. Hajiyevev, V. M. Huseynov, "Review on the New Materials Design Methods", *Springer Nature Switzerland AG 2019*, R. A. Aliev et al. (Eds.): ICAFS-2018, AISC 896, 2019, pp. 937–944.
11. Petkov V., R. Valov, S. Simeonova, M. Kandeveva, Characteristics and Properties of Chromium Coatings with Diamond Nanoparticles Deposited Directly on Aluminum Alloys, *Archives of Foundry Engineering*, vol. 2020, № 4, 2020, pp. 115-120.
12. Petkov V., M. Aleksandrova, R. Valov, "Partial Oxidation of Biocompatible Titanium Alloy Ti6Al4V During Deposition of Glassy Carbon Coating", *International Journal "NDT Days"*, Volume III, Issue 4, Year 2020, pp. 225-230.
13. Toncheva K., PhD Dissertation, „Creation and research of a blowing section of a system for obtaining a continuous strip of foam glass“, Specialty: "Technologies, machines and systems of foundry production", code 02.01.18, Sofia, 2013.
14. Lakov L., K. Toncheva, A. Staneva, T. Simeonova, Z. Ilcheva, "Composition, synthesis and properties of insulation foam glass obtained from packing glass waste", *Journal University of Chemical Technology and Metallurgy* 48 (2), 2013, pp. 125–129.

15. König J., R. R. Petersen, Y. Yue, "Fabrication of highly insulating foam glass made from CRT panel glass", *Ceram. Int.* 41, 2015, pp. 9793–9800.
16. Lakov L., B. Jivov, M. Aleksandrova, Y. Ivanova, K. Toncheva, „An innovative composite material based on sintered glass foam granules”, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53, 6, 2018, pp. 1081-1086.
17. Lakov L., B. Jivov, Y. Ivanova, S. Yordanov, M. Marinov, S. Rafailov, "Composite Materials Obtained from Foamed Silicate Products", *International Journal "NDT Days"*, Volume II, Issue 2, Year 2019, pp. 188-194.
18. Yoleva A., G. Chernev, "Guides for exercise in composite materials based on inorganic binders", UCTM, Sofia, 2009.
19. Gupta G., A. Kumar, R. Tyagi, S. Kumar, "Application and Future of Composite Materials: A Review", *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, Vol. 5, Issue 5, 2016, pp. 6907-6911.
20. Sai M. K. S., "Review of Composite Materials and Applications", *International Journal Latest Trends in Engineering and Technology*, vol. 6, Issue 3, 2016. pp. 129-135.
21. Tennent N. H., L. Calcutt, T. P. Oliveira, M. W. Overhoff, S. R. M. Pereira, K. E. van Lookeren Campagne, "The evaluation of zinc hydroxychloride cement pastes for the conservation of damaged tiles", *ICOM-CC 17th Triennial Conference 2014, Melbourne, Glass and Ceramics*, 2014, pp. 1-7.