

Клименко В. Г., канд. техн. наук, доц.,
Павленко В. И., д-р техн. наук, проф.,
Гасанов С. К., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ ОТХОДАМИ ТАРНОГО СТЕКЛОБОЯ

Klimenko3497@yandex.ru

Исследовано влияние отходов стеклобоя разной гранулометрии на свойства многофазовых гипсовых вяжущих. Разработаны теоретические основы получения строительных материалов на основе гипсовых вяжущих и отходов стеклобоя. Предложены составы модифицированных многофазовых гипсовых вяжущих, что позволит расширить область использования отходов и сократить расход вяжущего при производстве строительных материалов.

Ключевые слова: многофазовые гипсовые вяжущие, нерастворимый ангидрит, гипс, отходы стеклобоя, рН, гидратная вода, структура материала, прочность.

Актуальность. Объем отходов стекла, попадающих на полигоны твердых бытовых отходов (ТБО) в России, составляет 2-6 млн. тонн в год. При этом переработке подвергается около 20,8 % таких отходов [1]. Современные пути утилизации отходов стеклобоя не позволяют полностью решить проблему их использования и защиты окружающей среды. В связи с этим поиск новых эффективных методов использования отходов стеклобоя актуальная задача современности. Одним из путей решения данной задачи является использование стеклобоя для получения строительных и композиционных материалов. Обширные работы по созданию строительных материалов на основе стеклобоя выполнены в МГСУ [2]. Получено шлакощелочное вяжущее безавтоклавного твердения, мелкозернистый бетон с долей стеклобоя до 95%, пеностекло, щелочноземельное вяжущее с применением щелочных затворителей (доля стеклобоя от 6,5% до 45%).

В представленной работе предлагается композиционный материал на основе многофазовых гипсовых вяжущих (МГВ) и отходов стеклобоя, позволяющий расширить ассортимент материалов для современного строительства и утилизировать отходы стеклобоя. Работы в данном направлении проводятся в БГТУ им. В.Г. Шухова на кафедре НХ [3].

Цель работы. Разработка теоретических основ получения композиционных материалов на основе гипсовых вяжущих и отходов стеклобоя.

Материалы и методика исследования. В качестве исходного сырья в работе использован природный гипс с содержанием двуводного гипса 94,5 мас.% и стеклобой тарного стекла, имеющий состав, масс. %: SiO_2 – 70; Al_2O_3 – 3; Na_2O – 17; CaO – 8; MgO – 2.

Природное гипсовое сырье предварительно подвергали помолу до полного прохождения

через сито с размером ячеек 0,315 мм. Нерастворимый ангидрит (CaSO_4 II) получали обжигом природного гипса в керамических чашках в муфельной печи в течение 2 часов при 650 °С, а частично обезвоженный сульфат кальция, с содержанием гидратной воды 3,5 мас. % (Г3,5), изотермической термообработкой гипса в сушильном шкафу при 160°С. В качестве базового выбран состав МГВ, содержащий 70 % (CaSO_4 II) и 30 % (Г3,5) [4].

В работе использованы четыре типа измельченного в вибромельнице стеклобоя. *Тип А* – стеклобой с размером гранул от 0,315 мм. до 0,8 мм. (время помола материала 30 секунд). *Тип Б* – стеклобой полностью прошедший через сито с размером ячеек 0,315 мм. (время помола материала 1 минута). *Тип В* – стеклобой с удельной поверхностью материала ($S_{уд.}$) = 845 м²/кг (время помола материала 7 минут). *Тип Г* – стеклобой с $S_{уд.}$ = 1181 м²/кг (время помола материала 15 минут). Удельная поверхность определялась методом воздухопроницаемости на приборе ПМЦ-500. Для определения рН использовали рН-метр. Водо-твердое отношение смесей (В/Т) равнялось 0,35. Составы смесей дополнительно активировали в вибромельнице. Продукты гидратации исследованы на растровом электронном микроскопе и рентгеновском дифрактометре.

Исследование композиционного материала на основе МГВ и крупных фракций стеклобоя. На начальном этапе работы исследовались составы смесей, включающих стеклобой типов *А* и *Б*. Составы смесей (табл. 1), смешивали сначала в керамических чашках, а затем в вибромельнице в течение одной минуты. Готовые смеси затворяли водой и формовали образцы размером 2×2×2 см. Выходным параметром служила механическая прочность на сжатие воздушно сухих образцов в возрасте 7 суток. Перед испытанием образцы не высушивались до постоянного веса.

Таблица 1
Составы и свойства материалов на основе МГВ и стеклобоя типов А и Б

Базовый состав: МГВ, %	Добавка стеклобоя (Тип А), %	Предел прочности на сжатие, МПа	Добавка стеклобоя (Тип Б), %	Предел прочности на сжатие, МПа
100	-	25	-	25
90	10	19,2	10	15
50	50	13	50	14
30	70	10	70	6,3

Результаты исследований, представлены в табл.1 и на рис. 1. Добавки крупных фракций стеклобоя (тип А и Б) в общем уменьшают

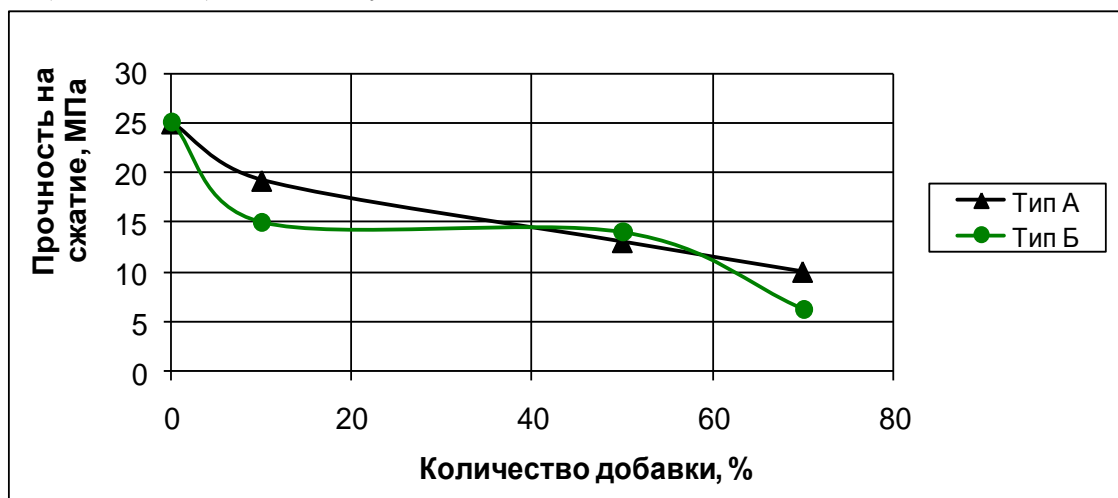


Рис. 1. Влияние крупных фракций стеклобоя на МГВ

Исследование композиционного материала на основе МГВ и мелкодисперсных фракций стеклобоя. Следующим этапом работы было изучение составов смесей на основе МГВ и стеклобоя типов В и Г. На первом этапе наших исследований было установлено, что стеклобой типов А и Б снижает прочность МГВ. Вместе с тем, стекло легко подвергается измельчению при малых затратах энергии с образованием значительного количества тонкодисперсной фазы, которую нужно также использовать. В связи с этим, исследованы составы смесей на основе стеклобоя типов В и Г (табл. 2, 3).

Установлено (табл. 2, 3, рис. 2), что добавки стеклобоя обоих типов увеличивают проч-

ность МГВ. Уменьшение прочности МГВ математически аппроксимируется линейными зависимостями и связано со слабым сцеплением вяжущего и частичек стеклобоя.

Так как, поверхность стекла заряжена отрицательно (дзета потенциал при рН 7-9 равен – (30-40) мВ) [5] и растворимость аморфного кремнезема выше в щелочной среде, то модифицирующие добавки должны иметь положительно заряженную поверхность и быть устойчивы в щелочной среде. Модифицированию поверхности крупных фракций стеклобоя будут посвящены последующие работы.

ность материала. Зависимость механической прочности от количества добавки стеклобоя типа Г имеет два максимума при 10 и 30 % добавки.

Оптимальной для обоих типов стеклобоя является добавка в количестве 30 %. В этой точке прочность увеличивается на 52 %. Меньшая прочность у образцов с добавкой типа В, говорит о том, что стекло с $S = 845 \text{ м}^2/\text{кг}$ имеет меньшую активность. рН его суспензий равен 11, а это меньше чем у стеклобоя типа Г. Увеличение количества добавки стекла увеличивает степень гидратации сульфата кальция и плотность гипса, улучшая его структуру.

Таблица 2

Составы и свойства материалов на основе МГВ и стеклобоя типа В

№	Состав вяжущего, г		Добавка стеклобоя (Тип В), %	В/Т	Прочность на сжатие, МПа	Плотность, кг/м ³	Количество гидратной воды, %	рН
	CaSO ₄ II	Г3,5						
1	70	30	0	0,35	25	1,501	14,87	10,45
2	70	30	10	0,35	25	1,492	15,02	11
3	70	30	20	0,35	28	1,519	14,88	11
4	70	30	30	0,35	31	1,520	15,31	10,8
5	70	30	40	0,35	21	1,390	17,73	10,2

Таблица 3

Составы и свойства материалов на основе МГВ и стеклобоя типа Г

№	Состав вяжущего, г		Добавка стеклобоя (Тип Г), %	В/Т	Прочность на сжатие, МПа	Плотность, кг/м ³	Количество гидратной воды, %	рН
	Ап(II)	ГЗ,5						
1	70	30	0	0,35	25	1,501	14,87	10,45
2	70	30	10	0,35	32	1,513	15,91	10,8
3	70	30	20	0,35	30	1,515	16,32	10,9
4	70	30	25	0,35	31	1,529	16,70	11,2
5	70	30	30	0,35	38	1,605	16,98	11,1
6	70	30	40	0,35	20	1,437	17,86	11
7	70	30	50	0,35	15	1,395	19,48	10,9

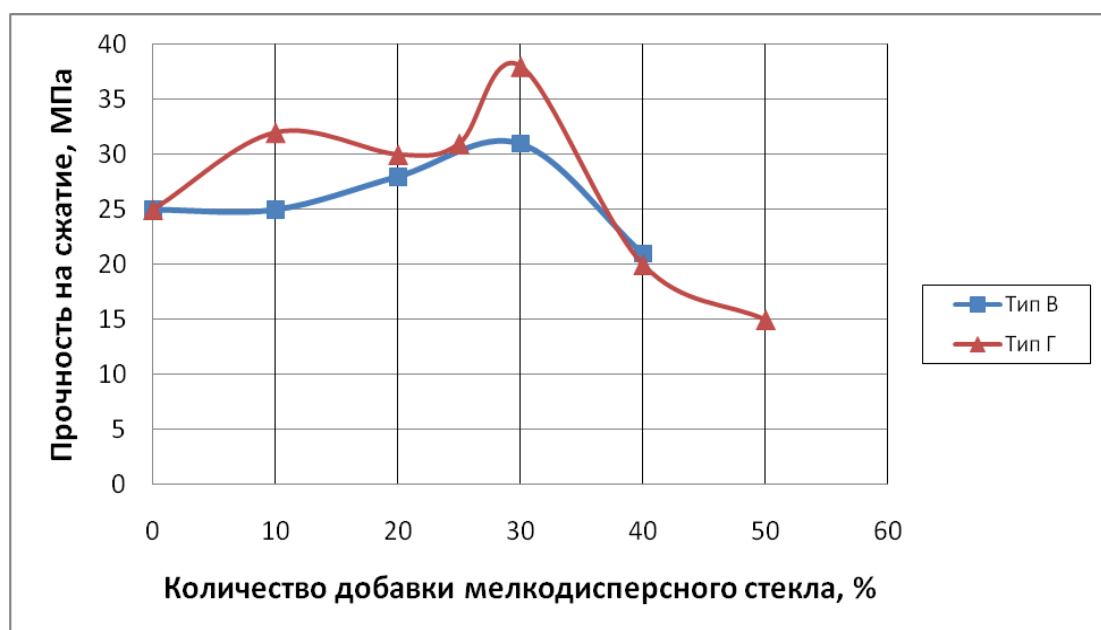


Рис. 2. Влияние мелких фракций стеклобоя на МГВ

Микроструктуры базового образца (рис.3 а) и образца с добавкой стеклобоя типа Г (рис. 3 б) имеют существенные различия. Структура базового состава содержит значительное количество мелких не гидратированных кристаллов CaSO_4 II, что подтверждается количеством гидратной воды (14,87 %). В противоположность этому структура состава с добавкой стеклобоя представлена сросшимися совершенными призматическими кристаллами гипса, отдельными кристаллами CaSO_4 II и зернами стеклобоя. Количество гидратной воды у таких проб выше и составляет 16,98 %. Исходный природный гипс содержит 19,77 % гидратной воды. Модификация МГВ молотыми отходами стеклобоя снижает долю макропор в материале, что согласуется с литературными сведениями [6,7].

Рентгенограмма композиционного материала, на основе МГВ и отходов стеклобоя, содержит четкие рефлексы гипса и CaSO_4 II (рис. 4).

Наличие аморфной массы не обнаружено. Величина показателя идентичности (Ki), характеризующего размер микроблоков структуры гипса [8] равна 0,286, что указывает на мелкокристаллическую структуру. Величина показателя совершенства структуры (Kg) равная 0,156, указывает на более совершенную структуру материала.

Таким образом, часть CaSO_4 II остается не гидратированной и может выступать в качестве дополнительного наполнителя, уплотняя структуру материала. Частицы стеклобоя, состоящие преимущественно из диоксида кремния, выступают в роли наполнителя, уплотняющего структуру материала, а также в роли подложки, на которой формируются кристаллы гипса. Тонкомолотые стеклоотходы структурируют твердеющую гипсовую систему и выступают в качестве центров кристаллизации.

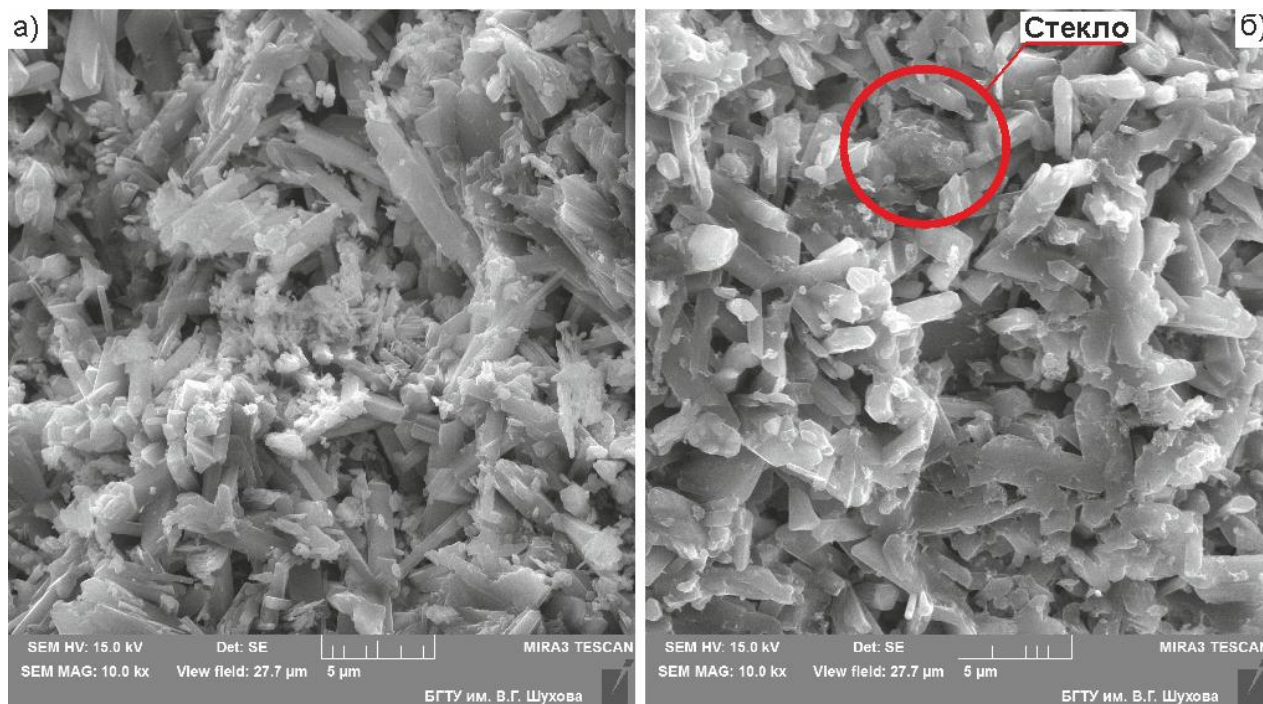


Рис. 3. Микроструктура базового состава (а) и состава с добавкой стеклобоя типа Г (б)

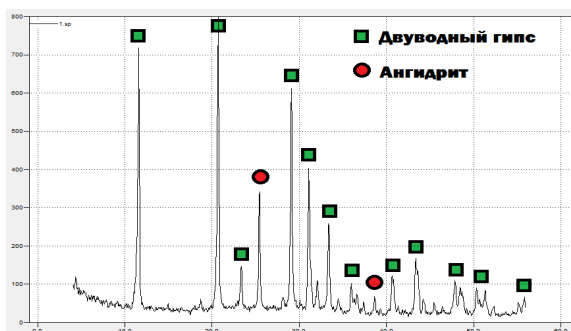


Рис. 4. Рентгенограмма композиционного материала на основе МГВ и отходов стеклобоя типа Г

Активация CaSO₄ II тонкодисперсными отходами стеклобоя. Из-за присутствия в стеклобое оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов типа RO и R₂O величина pH его суспензий равна 11,5 (стеклобой типа Г). Совместно с сульфатом кальция Г3,5 они могут выступать в качестве активаторов твердения CaSO₄ II. В связи с этим, были проведены эксперименты по определению активирующей способности стеклобоя различного типа (табл. 4).

Таблица 4

Влияние добавок на активацию CaSO₄ II

№	Количество CaSO ₄ II, г	Добавка стеклобоя типа Г, %	Добавка активатора, %	В/Т	Прочность на сжатие, МПа	Плотность, кг/м ³	Количество гидратной воды, %	pH
1	100	0	-	0,35	-	1,320	3,19	11
2	100	30	-	0,35	17	1,631	11,77	11,3
3	100	30	1 (K ₂ SO ₄)	0,35	23	1,542	13,95	11,1
4	100	30	3 (K ₂ SO ₄)	0,35	23	1,537	14,39	11,5
5	100	30	2 (гипс)	0,35	22	1,579	12,91	11

В результате проведенных исследований установлено, что тонкомолотые отходы стеклобоя активируют твердение CaSO₄ II, но активация идет медленно. Причем даже добавки K₂SO₄ и гипса мало сокращают сроки схватывания вяжущего. На наш взгляд сказывается влияние NaOH образующегося при взаимодействии молотого стеклобоя с водой. Медленная гидрата-

ция CaSO₄ II приводит к значительной усадке образцов.

Выводы. В результате проведенных исследований установлена возможность использования отходов стеклобоя как компонента многофазовых гипсовых вяжущих, что позволит расширить области использования отходов и сократить расход вяжущего при получении строительных материалов. В данной системе отходы

стеклобоя выступают в качестве активатора твердения CaSO_4 II, повышая степень его гидратации и улучшая структуру образующегося материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитический отчет (www.research-techart.ru). Маркетинговое исследование рынка переработки стеклобоя (отходов стекла) (вер. 3), 2013. – 59 с.
2. <http://www.abercade.ru/research/analysis/3661.html>.
3. Клименко В.Г., Гасанов С.К. Строительные материалы на основе многофазовых гипсовых вяжущих и отходов стеклобоя / Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов: – сб. докл. междунар. молодежной науч. конф., (Белгород, 12-14 нояб., 2013 г.) – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2013. Ч. 2. 286с.
4. Клименко В.Г. Гипсоангидритовые вяжущие вещества // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. Белгород. 2011. № 4. С.19–23.
5. <http://old.millab.ru/work.php?id=592>.
6. Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Клименко В.Г. Процессы структурообразования гипсо-содержащих композитов с учетом генезиса сырья // Известия вузов. Строительство. 2012. № 4. С. 3–11.
7. Лесовик В.С., Чернышева Н.В. Формирование структуры гипсовых композитов с учетом происхождения сырья // 18. Ibaus. Internationale Baustofftagung, Weimar, 2012. В.2.–Р.2.
8. Клименко В. Г. Многофазовые гипсовые вяжущие: монография. Белгор. Гос. технол. ун-т, Белгор. инж.-экон. ин-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. – 198 с.