

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

## ОТХОДЫ СТЕКЛОБОЯ – КАК ВАЖНЫЙ КОМПОНЕНТ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Klimenko3497@yandex.ru

Приведены сведения о влиянии тонкомолотых отходов стеклобоя, образующихся при его утилизации, на свойства гипсовых вяжущих веществ различных видов. Предложены механизмы модифицирующего действия отходов стеклобоя на гипсовые вяжущие вещества в зависимости от вида гипсового вяжущего, гранулометрии и состава отходов стеклобоя.

Разработаны составы композиционных вяжущих.

**Ключевые слова:** нерастворимый ангидрит, гипс, строительный гипс, pH, кинетика гидратации сульфата кальция, структура материала, прочность.

**Актуальность работы.** Одним из путей решения проблемы утилизации отходов стеклобоя является использование их в производстве различных строительных материалов на основе гипсовых вяжущих веществ. Опыт использования отходов стеклобоя есть как в нашей стране, так и за ее пределами. Вместе с тем до сих пор нет единой точки зрения на роль отходов стеклобоя в гипсовых вяжущих системах, влиянии химического состава и гранулометрии стеклоотходов на структуру материалов, влияние на все эти процессы вида гипсового вяжущего.

Так, А.В. Ферронская [1] относила стеклобой к инертным добавкам в составе ГЦП и ГШЦП наряду с угольной пылью и песком. Ряд авторов [2-4] указывают на то, что стеклобой кроме микроармирования гипсового камня и перераспределения механических нагрузок между гипсовым вяжущим и добавками, может воздействовать на процессы гидратации и твердения гипса, вступая во взаимодействие с сульфатом кальция. Есть сведения [5] об образовании в гипсосиликатных системах комплексных соединений типа гидроксиллестадита ( $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$ ).

Кроме того, дробление и помол, являющиеся обязательными переделами при утилизации отходов стеклобоя, сопровождаются образованием значительного количества мелкой фракции ( $S_{\text{уд.}} > 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ ). Продукты грубого помола отходов стеклобоя используются в качестве заполнителей и наполнителей в строительных растворах. Опыт использования тонкодисперсных отходов стеклобоя в строительных растворах и бетонах ограничен.

**В связи с этим была поставлена следующая цель работы.** Установить эффективные способы утилизации мелкой фракции отходов стеклобоя в качестве компонента и модифицирующей добавки в производстве гипсосодержа-

щих строительных материалов с учетом вида вяжущего.

**Материалы и методика исследования.** В качестве исходных материалов исследованы отходы тарного стеклобоя, термический нерастворимый ангидрит ( $\text{CaSO}_4\text{-II}$ ), строительный гипс Г-5 ЗАО «Усть-Джегутинский гипсовый комбинат им. Р.А. Джанибекова», сульфат кальция с содержанием гидратной воды 3,5 % ( $\text{Г}_{3,5}$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  спецификации х.ч., кварцевый песок и флинты (отходы производства хрусталя). Величина pH водных суспензий ( $\text{В/Т} = 12,5$ ) строительного гипса равна 8,0. Термический  $\text{CaSO}_4\text{-II}$  получали обжигом гипса Баскунчакского месторождения при  $650^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в муфельной печи. Величина pH его водных суспензий ( $\text{В/Т} = 12,5$ ) равна 11,45. Помол материалов производился на вибромельнице. Удельную поверхность ( $S_{\text{уд.}}$ ) измеряли, согласно ГОСТ 310.2-81, с использованием прибора ПМЦ-500, работающего по принципу воздухопроницаемости слоя уплотненного материала. Кинетика гидратации вяжущих изучалась потенциометрическим методом по изменению величины pH суспензий с  $\text{В/Т} = 12,5$ . Суспензии компонентов исследуемых систем находились в плотно закрывающихся бюксах, хранящихся в эксикаторе над водой. Прочностные характеристики вяжущих исследовались на образцах размером  $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$ , высушенных до постоянной массы после твердения в течение 7 суток. Количество образцов в одной серии опытов не менее 6 штук.

**Обсуждение результатов.** Для выяснения влияния вида гипсового вяжущего на свойства композиционных материалов с добавками отходов стеклобоя, были взяты: многофазовое гипсовое вяжущее (МГВ) состава 70%  $\text{CaSO}_4\text{-II}$  + 30%  $\text{Г}_{3,5}$ ; ангидритовое вяжущее; строительный гипс.

Ранее установлено [6], что тонкомолотые отходы тарного стеклобоя (ОТС), введенные в

состав МГВ в количестве 10-30 масс. %, Улучшают их основные физико-механические характеристики. Прочность оптимальных составов возрастает на 50-60 %, плотность образцов увеличивается на 7-10 %, более плотной становится структура материала.

Так как ангидритовые и МГВ имеют щелочную реакцию среды ( $pH=10,8-11,2$ ), то повысить степень гидратации  $CaSO_4 \cdot II$  и улучшить структуру материала можно введением  $(NH_4)_2SO_4$ . Гидрат аммиака, образующийся при гидролизе  $(NH_4)_2SO_4$ , в щелочной среде неустойчив и разлагается с выделением газообраз-

ного  $NH_3$ . Раствор насыщается ионами  $SO_4^{2-}$ , понижающими концентрацию ионов  $Ca^{+2}$  и щелочность среды, что должно в конечном итоге активировать гидратацию  $CaSO_4 \cdot II$ .

Для подтверждения данной гипотезы было изучено влияние добавок  $(NH_4)_2SO_4$  на свойства композиционного материала (КМ) на основе термического  $CaSO_4 \cdot II$  и тонкомолотых ОТС ( $S_{уд.}=1100-1200 \text{ м}^2/\text{кг}$ ). Базовый состав КМ 70%  $CaSO_4 \cdot II$  + 30% ОТС, В/Т = 0,35. Составы композиций и их характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Составы и характеристики КМ

№ п/п	Состав КМ, г			Количество добавки $(NH_4)_2SO_4$ , %	pH суспензий через:		Плотность образцов, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности на сжатие, МПа
	$CaSO_4 \cdot II$	ОТС	$(NH_4)_2SO_4$		2 мин	1 час		
1.	63,0	27,0	-	-	11,20	11,14	1,615	18,0
2.	62,5	26,5	0,9	1	9,26	-	1,712	25,0
3.	62,1	26,1	1,8	2	8,95	9,00	1,662	29,0
4.	61,6	25,6	2,7	3	8,80	-	1,657	23,6
5.	60,7	24,7	4,5	5	8,60	8,74	1,647	19,0
6.	90	-	-	-	11,45	11,56	-	-

Из полученных результатов следует, что тонкомолотые ОТС выступают в качестве активатора твердения  $CaSO_4 \cdot II$ . Механическая прочность ангидритового вяжущего состава 70%  $CaSO_4 \cdot II$  + 30% ОТС достигает 18 МПа.

Введение в композицию  $(NH_4)_2SO_4$  снижает pH среды с 11,2 до 8,95-8,60 и увеличивает прочность вяжущего. Причем максимум прочности композиционного ангидритового вяжущего наблюдается при количестве добавки  $(NH_4)_2SO_4$  2 масс. %, повышается плотность материала.

Важным параметром, влияющим на свойства композиций, является величина pH среды. Она определяет как скорость растворения  $CaSO_4 \cdot II$ , так и его растворимость и, в конечном счете, структуру материала. В связи с этим в работе особое внимание уделено изучению кислотно-основных равновесий в гипсостекольных системах, компонентами в которых выбраны натрий-кальциевые силикатные стекла, калий-кальциевые силикатные стекла и кварцевый песок.

Установлено (рис.1), что тонкомолотые отходы тарного стеклобоя ( $S_{уд.}=1181 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), введенные в МГВ, снижают pH его суспензий ниже pH исходных веществ. Так pH суспензий  $CaSO_4 \cdot II$  (в/т=12,5) через 7 сут гидратации составляет 11,5, тонкомолотых отходов тарного стеклобоя – 10,66, а смеси  $CaSO_4 \cdot II$  и тонкомолотых отходов тарного стеклобоя – 9,6. Возможными причинами такого снижения pH могут быть реакции взаимодействия исходных веществ -  $CaSO_4 \cdot II$  и тонкомолотых ОТС - и про-

дуктов их поляризационного взаимодействия с водой. Кроме того, возможны реакции компонентов системы с  $CO_2$  атмосферного воздуха.

Кроме того, величина pH тонкомолотых отходов тарного стеклобоя в течение 22 суток гидратации снижается с 11,2 до 10,3 не монотонно, а ступенчато, оставаясь в щелочной среде. Причем стабилизация pH наблюдается на 7-11 сутки (pH=10,66) и 14-22 сутки (pH=10,30) гидратации. Ступенчатое уменьшение pH суспензий ОТС мы связываем с гидролизом силикатов натрия и кальция, входящих в состав стекла. Эти же интервалы pH отмечены и для суспензий смесей  $CaSO_4 \cdot II$  и тонкомолотых ОТС.

Потенциометрические исследования также показали, что молотые отходы тарного стеклобоя и флинты в начальный момент гидратации имеют щелочную реакцию среды (pH=11,5), а молотый кварцевый песок слабокислую (pH=6,5-6,8). Величина pH суспензий молотого кварцевого песка с увеличением  $S_{уд.}$  несколько увеличивается, стабилизируясь после  $1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Для молотых отходов тарного стеклобоя и флинтов стабилизация pH их суспензий также наблюдается при  $S_{уд.}=1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Увеличение  $S_{уд.}>1000 \text{ м}^2/\text{кг}$  не приводит к существенному изменению величины pH их суспензий. Независимо от вида отходов стеклобоя максимальная величина pH суспензий равна 11,5.

Таким образом, для получения оптимальной величины pH суспензий, отходы стеклобоя нужно подвергать помолу до  $S_{уд.}=1100-1200 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

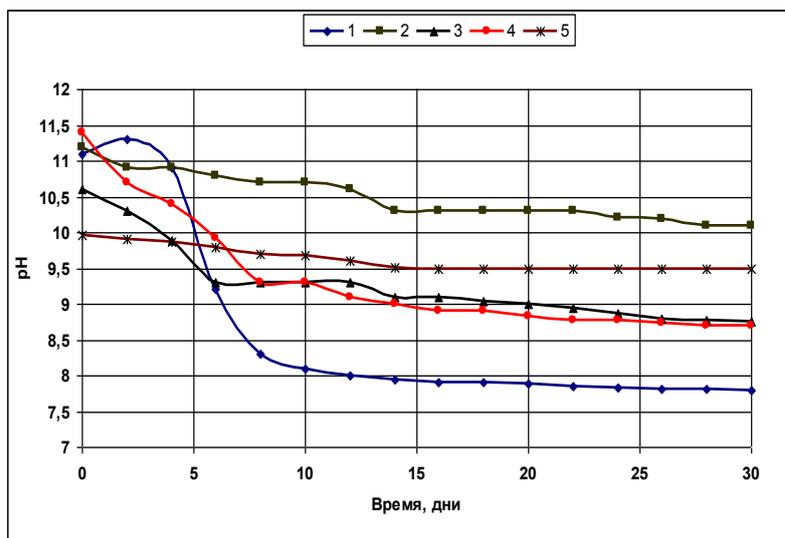


Рис. 1. Кинетика изменения pH суспензий: 1 –  $\Gamma_{3,5}$ ; 2 – ОТС ( $S_{уд.}=1181 \text{ м}^2/\text{кг}$ ); 3 –  $\Gamma_{3,5}$  + ОТС ( $S_{уд.}=1181 \text{ м}^2/\text{кг}$ ); 4 –  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$  + ОТС ( $S_{уд.}=1181 \text{ м}^2/\text{кг}$ ); 5- ОТС ( $S_{уд.}=807 \text{ м}^2/\text{кг}$ )

Активирующая способность молотых отходов тарного стеклобоя и флинтгов в зависимости от их  $S_{уд.}$  изучалась в смеси с  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ . Величина добавки ОТС во всех экспериментах оставалась постоянной и составляла 30 мас.%. Полученные данные (рис.2) показывают значительную зависимость активности отходов от  $S_{уд.}$  и вида стеклоотходов. ОТС и флинтгы активируют  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$  по-разному. Прочность вяжущего с добавками ОТС составляет 10-15 МПа, а с добавками флинтгов – 20-21 МПа. Введение молотых

отходов тарного стеклобоя в термический  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ , имеющий щелочную реакцию среды, снижает этот показатель. Так как величины pH обоих отходов близки, то разную активирующую способность ОТС и флинтгов можно объяснить присутствием у первых ионов  $\text{Na}^+$ , а во вторых – ионов  $\text{K}^+$ . Соединения  $\text{K}^+$  образуют менее устойчивые аквакомплексы, чем соединения  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  и имеют большую активирующую способность.

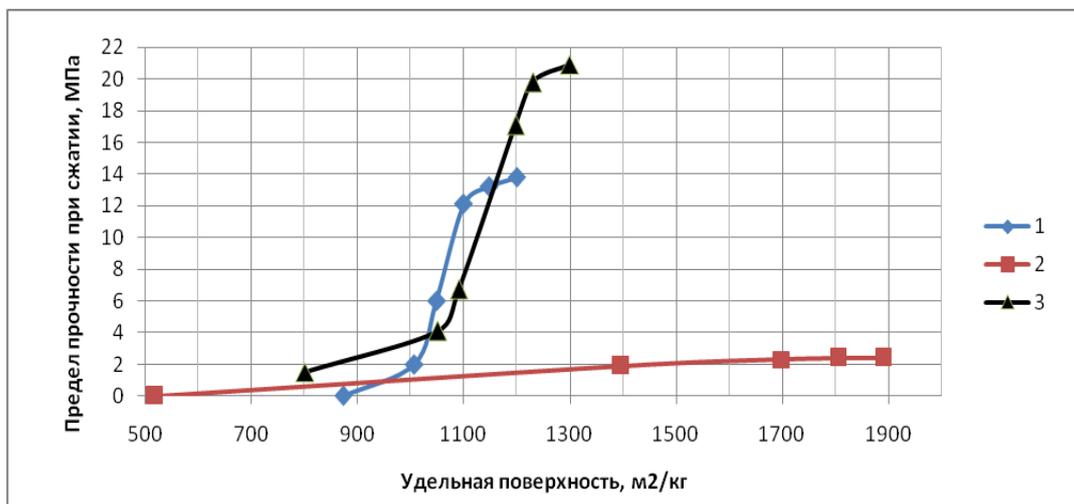


Рис. 2. Зависимость прочности ангидрито-стекляных композиций от удельной поверхности и вида силикатной составляющей. 1 – ОТС; 2 – кварцевый песок; 3 – флинтгы

Для выяснения влияния тонкомолотых ОТС на  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в качестве вяжущего был взят строительный гипс Г-5 ЗАО «Усть-Дзегутинский гипсовый комбинат им. Р.А. Джанибекова». Составы композиций и их характеристики представлены в табл. 2. Анализ полученных данных показывает, что с увеличением содержания тонкомолотых ОТС в строительном

гипсе его В/Г уменьшается линейно. Эту зависимость можно описать следующим уравнением:

$$Y = -0,286x + 67,86$$

где  $y$  – количество воды затворения, %;  $x$  – количество ТОС, %

Тонкомолотые ОТС, введенные в строительный гипс, увеличивают рН его суспензий. Зависимость рН среды от количества ОТС носит экспоненциальный характер. Особенно резкий рост рН среды с 8,0 до 11,5 отмечается при количестве добавки ОТС 3,0 – 30,0 мас.%. Большие количества добавки ОТС стабилизируют величину рН. В щелочной среде (рН=10,26-10,6) растворимость аморфного SiO<sub>2</sub> возрастает, уве-

личивается отрицательное значение дзета потенциала ( $\xi$ ) стекла.

В конечном итоге щелочная среда способствует увеличению сроков схватывания строительного гипса, на что указывает анализ зависимостей изменения рН суспензий строительного гипса с добавками ОТС (рис. 3). Так, у бездобавочного строительного гипса конец схватывания наступает через 16 мин., а у вяжущего с добавкой ОТС – через 25 мин.

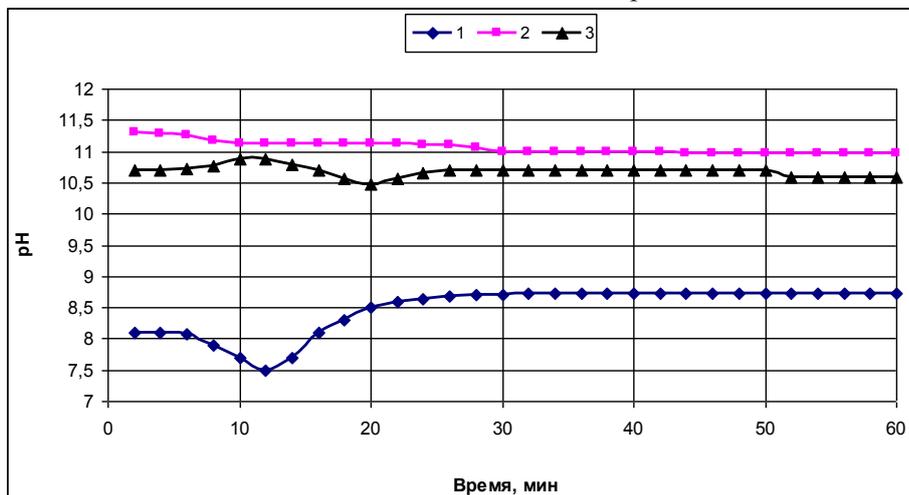


Рис. 3. Кинетика изменения рН суспензий.

1 – строительный гипс Г-5 ЗАО «Усть-Джегутинский гипсовый комбинат им. Р.А. Джанибекова»; 2 – СТО (15 мин измельчения); 3 – состав (50% строительный гипс Г-5 ЗАО «Усть-Джегутинский гипсовый комбинат им. Р.А. Джанибекова» + 50 % СТО)

Таблица 2

**Составы и характеристики КМ**

№ п/п	Состав КМ, г		В/Г, %	Количество добавки ОТС, %	рН суспензий через 2 мин	Плотность образцов, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности на сжатие, МПа (7 сут)	Количество гидратной вод, %
	Строительный гипс	ОТС						
1.	90,0	-	68	-	8,00	1,157	11,2	18,23
2.	87,3	2,7	67	3	8,80	1,180	14,6	-
3.	85,5	4,5	67	5	9,00	1,238	15,5	18,38
4.	83,7	6,3	66	7	9,50	1,178	12,65	-
5.	81,0	9,0	67	10	9,91	1,151	11,9	18,0
6.	76,5	13,5	63	15	10,00	1,176	11,6	-
7.	72,0	18,0	57	20	10,35	1,285	16,3	18,5
8.	67,5	22,5	60	25	10,30	1,245	11,3	-
9.	63,0	27,0	60	30	10,66	1,225	11,2	-
10.	54,0	36,0	56	40	10,70	1,275	11,2	19,75
11.	36,0	54,0	50	60	10,99	1,256	6,5	-
12.	18,0	72,0	50	80	11,10	1,238	1,98	-

Тонкомолотые ОТС, введенные в строительный гипс, изменяют его прочностные характеристики. Без существенного снижения прочности в строительный гипс можно вводить до 40 мас.% ОТС. Причем в этом интервале количество добавки имеет два максимума прочности. Первый – при количестве добавки 3,0-7,0 масс. %, второй – при количестве добавки ОТС 20 мас. %. Увеличение прочности вяжущих происходит в узких интервалах количества добавок

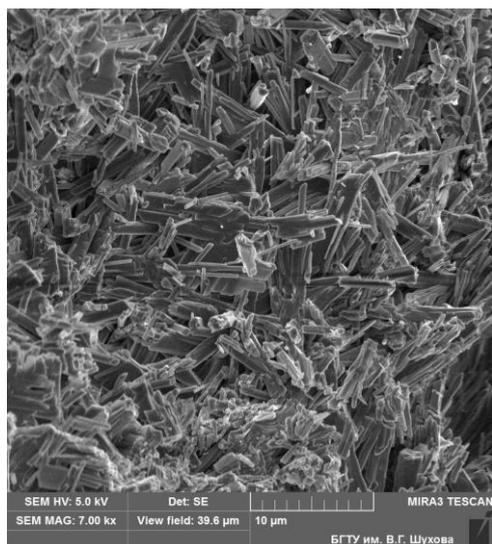
ОТС. В связи с чем, можно предположить, что ведущую роль в увеличении прочности играет структура материала (рис.3). Микроструктура строительного гипса (рис. 4а), представленная тонкими, мелкими призматическими кристаллами удлиненной формы, отличается от микроструктуры МГВ (рис. 4г) и ангидритового вяжущего (рис. 4в). Структура последних содержит значительные количества незакристаллизованной массы, которая заполняет простран-

ство между растущими кристаллами гипса. Добавки  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  к КМ способствуют образованию крупных пластинчатых кристаллов гипса. Различия в микроструктуре вяжущих определяются различными механизмами гидратации вяжущих.

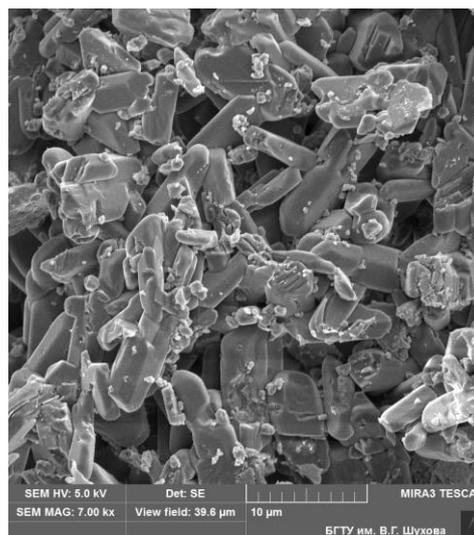
Оптимальное количество добавки обуславливается условием равномерного распределения ее по объему материала. Меньшие и большие количества добавки уменьшают ее эффектив-

ность. В первом случае за счет недостатка заполнителя, а во втором – за счет недостатка вяжущего. Более плотная упаковка материала подтверждается его большей плотностью. Из-за коротких сроков схватывания образования новых соединений в системе на основе строительного гипса и ОТС не происходит. Щелочная среда только несколько удлиняет сроки схватывания вяжущего.

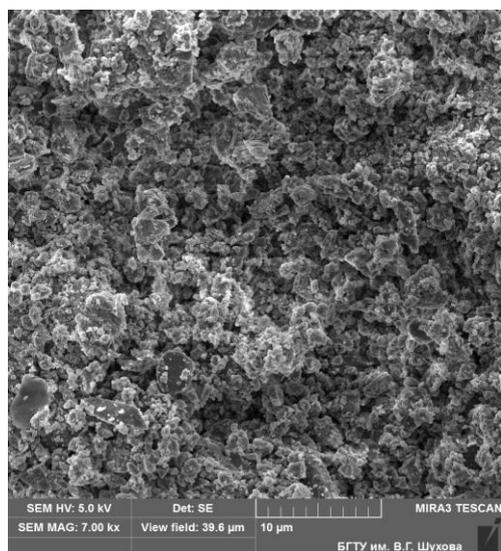
а)



б)



в)



г)

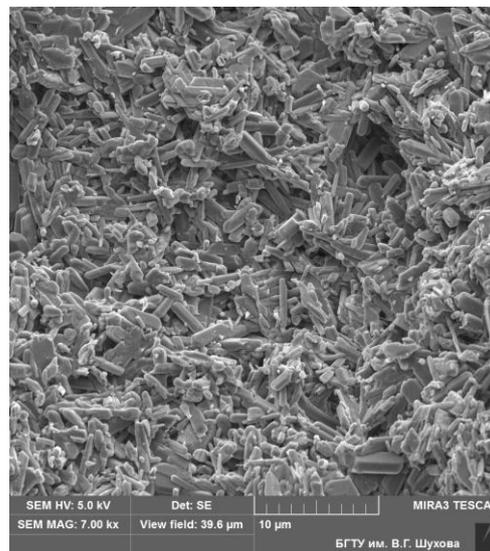


Рис.4. Микрофотографии. а) -  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; б) -  $\text{CaSO}_4\text{-II} + 30\% \text{СТО} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{CaSO}_4\text{-II} + 30\% \text{СТО}$ ; г) - МГВ + СТО (30%)

Результаты исследования влияния СТО на  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2) позволяет сделать вывод о двояком их влиянии. В небольших количествах (3-7 мас.%) СТО увеличивают сроки схватывания строительного гипса и его прочностные свойства. При количестве добавки СТО 20

мас.%, за счет оптимизации структуры материала, прочность также увеличивается. Вяжущее с добавкой СТО 20 мас. % имеет большую плотность ( $1,285 \text{ г/см}^3$ ), чем холостые пробы ( $\rho=1,150 \text{ г/см}^3$ ), что говорит о более плотной упаковке его структурных единиц.

Рассматривая влияние СТО на свойства гипсовых вяжущих, нужно иметь в виду следующее. Механизм действия этих отходов во многом будет зависеть от гранулометрии отходов. Для крупнодисперсных составов решающую роль будет иметь создание оптимальной упаковки структуры материала. Для тонкодисперсных составов на передний план выступает состав образующихся при растворении в воде продуктов.

**Выводы.** При рассмотрении композиций на основе гипсовых вяжущих и отходов стеклобоя необходимо, прежде всего, учитывать природу гипсового вяжущего, природу и гранулометрию отходов стеклобоя. Тонкомолотые отходы стеклобоя можно использовать не только как эффективный замедлитель сроков схватывания строительного гипса и добавку, улучшающую микроструктуру материала, но и как активатор твердения ангидрита. Воздействуя на процессы гидратации гипсовых вяжущих, СТО могут образовывать с ними новые соединения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ферронская А.В. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ // Строительные материалы. 2000. № 2. С. 26–29.
2. Завадская Л.В., Бердов Г.И., Агалакова Я.С., Шишмакова Е.А. Изменение свойств гипсового камня при введении дисперсных техногенных добавок // Известия вузов. Строительство. 2013. № 9. С. 23–27.
3. Румянцев Б.М. Акустические и эксплуатационные свойства материалов на основе стеклопора и гипсового вяжущего // Строительные материалы. 1987. № 4. С. 22–24.
4. Гордашевский П.Ф., Долгарев А.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. М.: Стройиздат. 1987. 105 с.
5. Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновской И.В., Войтович Е.В. Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 9–12.
6. Клименко В.Г., Павленко В.И., Гасанов С.К. Модифицирование многофазовых гипсовых вяжущих отходами тарного стеклобоя // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 3. С. 35–39.