

14. Rahimova N. R., Rahimov R. Z., Stoyanov O. V. Kompozitsionnye vyazhushhie dlya immobilizatsii toksichnykh i radioaktivnykh othodov [Compositional binders for toxic and radioactive wastes immobilization]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 4, pp. 175–182 (in Russian).
15. Rakhimova N. R., Rakhimov R. Z., Osin Y. N., et al. Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and slag- metakaolin cements. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 457, 2015, pp. 186–195.
16. Cau-dit- Coumes C., Courtois S. Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry Investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on cement hydration using response surface methodology. *Cement and Concrete Research*, 2003, no. 33, pp. 305–316.
17. Shi C., Day R. L. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research*, 1995, no. 25(6), pp. 1333–1346.
18. Shi C. Early hydration and microstructure development of alkali-activated slag pastes. *10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden, 1997, 3–099, 8 p.

БЛОЧНОЕ ПЕНОСТЕКЛО НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ, ДОЛОМИТОВОЙ МУКИ И ЖИДКОГО СТЕКЛА

**Г. Я. Мусафирова, Э. В. Мусафиров, М. В. Лыщик,
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь**

Ключевые слова: стеклобой, древесный уголь, доломитовая мука, мел, жидкое стекло, блочное пеностекло
Key words: glass waste, wood charcoal, dolomite powder, chalk, water glass, block foam glass

Введение

Анализ современного рынка теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных материалов, а также опыт их использования, показывает, что многие из предлагаемых материалов являются неэффективными для применения их в современном строительстве [1]. Одним из представителей эффективных материалов, полученных при применении менее материалоемких технологий, является пеностекло, разработанное на основе стеклобоя и обладающее уникальным комплексом эксплуатационных характеристик. Сочетание высоких теплоизоляционных и достаточно высоких прочностных свойств с учетом пожарной безопасности, биостойкости, долговечности, жесткости и экологической чистоты ставит пеностекло вне конкуренции с другими материалами. Если обратиться к опыту зарубежных строительных рынков, то пеностекло там занимает одно из ведущих мест, как универсальный теплоизоляционный и теплоизоляционно-конструкционный материал [1, 2].

Пеностеклянный блок представляет собой материал, состоящий на 100% из стеклянных ячеек, уникальные свойства которого в значительной степени обусловлены как химическим составом конечного продукта, совпадающим с составом обычного посудного, бутылочного или оконного стекла, так и термическим процессом вспенивания и отжига. Использование в качестве сырья для производства пеностеклянных блоков стеклобой позволит сократить энергорасходы на производство за счет того, что нет необходимости в варке стекла. Непростой, но актуальной задачей строительной индустрии является необходимость наладить собственное производство качественного пеностекла, поставить его на поток, максимально расширить и рационализировать производство, чтобы обеспечить выпуск конкурентоспособной продукции и независимость от зарубежных рынков [1, 3]. Таким образом, целью работы является разработка оптимальных составов и технологических параметров изготовления блочного пеностекла на основе стеклобоя, различных видов газообразователей и модификатора структуры.

Методика исследований

В состав разработанного пеностекла входили следующие компоненты: бой тарного и оконного стекла (СТБ ГОСТ Р 52022-2003), в качестве вспенивающего реагента были предложены древесный уголь (ГОСТ 7657-84), мука доломитовая (ГОСТ 14050-93), мел (ГОСТ 12085-88), в качестве модификатора структуры и свойств пеностекла вводили жидкое стекло (ГОСТ 13078-81). Полученные образцы из пеностекла испытывали и определяли их физико-механические, физические и гидрофизические показатели [4].

Для определения прочностных показателей применяли универсальную испытательную машину Quasar 50. При испытаниях нагрузку постепенно увеличивали до разрушения образцов. Предел прочности образцов из пеностекла при сжатии определяли согласно ГОСТ 17177-94. При определении средней плотности полученных образцов из пеностекла выпиливали образцы правильной формы и определяли их объем по результатам линейных замеров и массу исследуемых материалов согласно ГОСТ 17177-94.

Водопоглощение является важной характеристикой, существенным образом влияющей на степень смачивания, морозостойкость, долговечность исследуемых материалов. Испытания по определению водопоглощения разработанных материалов проводили согласно СТБ 1322-2002.

На качество получаемого материала влияет крупность частиц сырьевых компонентов, которые использовали в виде порошков (стеклобой, древесный уголь, мел, доломитовая мука). Для этого на приборе ПСХ-10а sp определяли удельную поверхность и размер частиц исследуемых материалов по воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка, газопроницаемость которого оценивали по продолжительности фильтрации через него заданного объема воздуха при фиксированном разрежении в рабочем объеме прибора. Приборы серии ПСХ-10а sp стандартизованы в качестве измерительного средства контроля дисперсности порошков в промышленности строительных материалов (ГОСТ 310.2-76, ГОСТ 23789-79).

В качестве сырья использовали стеклобой, размолотый в шаровой мельнице МШЛ-1П. Перед измельчением бой стекла очищали от инородных включений, промывали и высушивали. Древесный уголь, мел и доломитовую муку применяли как вспенивающие компоненты. При этом помол в шаровой мельнице древесного угля длился 1 ч, мела – 3 ч, а стекла – 6 ч. Результаты измерений удельной поверхности, а также истинной плотности полученных порошков представлены в таблице. Там же приведены температуры плавления и разложения сырьевых компонентов шихты в соответствии с исследованиями других авторов [5–8].

Характеристики сырьевых компонентов для пеностекла

Компоненты шихты	Истинная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, см ² /г	Температура разложения / плавления, °С
Стеклобой	2,7	2940	650–800
Уголь древесный	1,45	17476	450–500
Мел	2,8	13633	800–900
Мука доломитовая	2,9	68715	750–800 (MgCO ₃) 880–920 (CaCO ₃)

Для вспенивания материала применяли муфельную печь мощностью 3,3 кВт. Вспенивание производили в металлической форме, которую предварительно обмазывали изнутри цементной обмазкой. После затворения цемента водой стенки и дно формы обмазывали с внутренней стороны и оставляли для того, чтобы обмазка в форме высохла. Сухие сырьевые компоненты взвешивали и перемешивали. После гомогенизации шихту помещали в металлическую форму и заполняли до 1/5 объема. Печь разогревали до 400 °С и вспенивание производили по следующему температурному режиму: загрузку формы в печь производили при 400 °С; 1-я стадия – подъем температуры до 830 °С со скоростью 5 °С/мин; 2-я стадия – выдержка 15 мин при 830 °С; 3-я стадия – сброс температуры до 600–650 °С в течение 15–20 мин [9]. Затем в течение 10 ч протекал процесс отжига пеностекла, который заключался в постепенном охлаждении до комнатной температуры. На этой стадии важно плавно снижать температуру, чтобы разность температур внутри образца и снаружи не превышала допустимые значения и не возникали внутренние напряжения в теле образца, что привело бы его к растрескиванию.

Результаты исследования

При проведении опытов было получено пеностекло на основе стеклобоя. Применяемый в качестве вспенивателя стеклорасплава древесный уголь не вспенил шихту из-за низкой температуры разложения (см. таблицу). Образцы, вспененные при добавлении мела, увеличились в объеме в среднем в 3 раза, но полученный материал оказался слишком плотным ($\rho = 450 \text{ кг/м}^3$). Это свидетельствует о необходимости повышать температуру вспенивания, что нецелесообразно ввиду больших затрат на электроэнергию при производстве пеностекла.

Далее было предложено в качестве вспенивающего агента стекломассы применить доломитовую муку. В Республике Беларусь имеются разведанные месторождения доломитов, общие запасы которых составляют 755 млн. т, например, карьер «Гралево» (пос. Руба, Витебский район). В связи с этим использование собственного сырья, а также промышленных и бытовых отходов стекла, делает производство пеностекла независимым от внешних поставщиков, а также будет способствовать снижению загрязнения окружающей среды.

Стеклобой вместе с доломитовой мукой перемешивали в сухом состоянии. Затем для лучшей гомогенизации шихты добавляли небольшое количество воды (примерно 35% от массы сухого вещества) и доводили до такой консистенции, чтобы в шихте при перемешивании не образовалось комков. Высокая степень гомогенизации шихты достигалась за счет того, что взвешенные в воде частички доломита более равномерно распределялись среди частичек молотого стекла. Далее еще раз шихту перемешивали до гомогенного состояния механическим миксером. Получившуюся смесь помещали в сушильный шкаф, где подсушивали до постоянной массы, после чего производили вспенивание.

Было также предложено снизить количество газообразователя, ввиду того, что при температуре вспенивания большое скопление газообразных веществ, образовавшихся при ступенчатой декарбонизации доломита, приводило к образованию пор большого размера (2–3 мм). В связи с этим при уменьшении количества доломита до 1,0% (определено экспериментально) и гомогенизации смеси в воде структура полученного пеноматериала была более однородной и размеры ячеек достигали 1–2 мм (рис. 1).

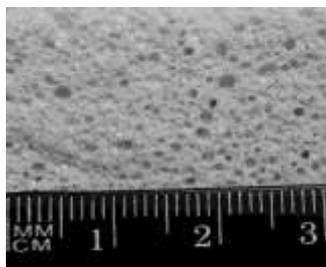


Рис. 1. Пеностекло на основе смеси «стеклобой – доломит»

Определяли среднюю плотность, предел прочности при сжатии и водопоглощение полученных образцов. Результаты испытания образцов «стеклобой – доломит» были следующие: плотность 300–320 кг/м³, водопоглощение 18–20%, предел прочности при сжатии 1,9–2,0 МПа.

Анализ этих данных показал, что использование доломитовой муки в качестве вспенивающего агента позволяет получить пеностекло, имеющее сообщающуюся структуру пор, что способствует увеличению водопоглощения и повышению коэффициента теплопроводности разрабатываемых пенообразцов. Это позволяет применить разработанный образец в качестве звукопоглощающего материала для обеспечения акустического комфорта и защиты от шума.

В связи с тем, что полученный образец обладает повышенным водопоглощением, применять его для ограждающих конструкций снаружи не возможно. Для разработки эффективного пеностекла на основе стеклобой и доломита с улучшенными гидрофизическими и теплотехническими характеристиками предложено в систему «стеклобой – доломит» ввести структурный модификатор – жидкое стекло.

Первоначально вспенивание стеклорасплава производили при температуре 800 °С и содержании 25–30% жидкого стекла от массы стеклобой. При осмотре полученных образцов наблюдали их неравномерное крупнопористое ноздреватое строение: размеры пор достигали 0,5–2,0 мм, водопоглощение составляло 25–27% (рис. 2, а).

Для устранения неравномерного крупнопористого строения полученных образцов было предложено снизить температуру расплава до 785 °С и уменьшить содержание жидкого стекла до 5–10%. При осмотре полученных образцов наблюдали более равномерное распределение пор в образцах размером 1,0–1,5 мм, средняя плотность которых составила 300–310 кг/м³, а водопоглощение – 12% (рис. 2, б).

С целью оптимизации структуры и гидрофизических характеристик пеностеклянных образцов было предложено еще уменьшить содержание жидкого стекла до 2,5–3,0%. При исследовании полученных образцов наблюдали равномерное распределение пор, диаметр которых в среднем достигал 1,0 мм (рис. 2, в). Анализ данных полученных образцов (средняя плотность 270–300 кг/м³, водопоглощение 2,85–3,0%, предел прочности при сжатии 2,0–2,1 МПа) показал, что разработанное блочное пеностекло соответствует ТУ 5914-001-73893595-2005 «Изделия и материалы из пеностекла».

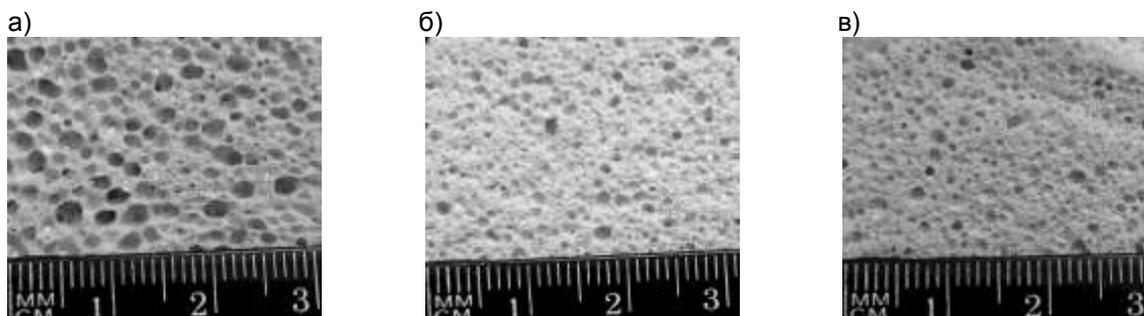


Рис. 2. Пеностекло на основе смеси «стеклобой – доломит – жидкое стекло» с содержанием жидкого стекла:
а – 25–30%; б – 5–10%; в – 2,5–3,0%

В результате проведенных экспериментов получены образцы блочного пеностекла на основе стеклобой, доломитовой муки и жидкого стекла средней плотности 270–300 кг/м³ с водопоглощением до 3,0% и пределом прочности при сжатии 2,0–2,1 МПа. Приведенные показатели полученного пеностекла позволяют применять его в конструкциях объектов промышленного и гражданского назначения в

качестве теплоизоляционно-конструкционного материала с сохранением эксплуатационных характеристик в течение длительного срока службы сооружения.

Установлено, что введение в систему «стеклобой – доломитовая мука» жидкого стекла в количестве 2,5–3,0% от массы стеклобоя обеспечивает формирование равномерной закрытой мелкопористой структуры разрабатываемого пеностекла в процессе вспенивания и способствует улучшению его гидрофизических и теплотехнических показателей. Экологический эффект от производства полученного материала заключается в рециклинге бытовых отходов стекла и снижении загрязнений окружающей среды.

Выводы

Таким образом, доказано, что качество пеностекла зависит от химического состава сырьевых компонентов, их гранулометрического состава и степени гомогенности, способа и технологических особенностей изготовления, а также времени выдержки шихты при температуре вспенивания. Показано, что введение в систему «стеклобой-доломит» жидкого стекла в количестве 2,5–3,0% от массы стеклобоя позволило снизить водопоглощение материала до 3,0%, а также уменьшить температуру вспенивания с 830 до 785 °С и получить блочное пеностекло оптимальной структуры с улучшенными гидрофизическими, прочностными и теплотехническими показателями.

Образцы блочного пеностекла были получены в лабораторных условиях, но подобранные оптимальные составы сырьевых компонентов и апробированные технологические параметры изготовления пеностекла могут быть применены для промышленного производства пеностекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лотов В. А. Перспективные теплоизоляционные материалы с жесткой структурой // Строительные материалы. – 2004. – № 11. – С. 8–9.
2. Кетов А. А., Толмачев А. В. Пеностекло – технологические реалии и рынок // Строительные материалы. – 2015. – № 1. – С. 17–23.
3. Строительные материалы на основе стеклобоя / В. И. Онищук, Н. Ф. Жерновая, Н. И. Минько [и др.] // Стекло и керамика. – 1999. – № 1. – С. 4–6.
4. Модификация цементного вяжущего дисперсной добавкой вторичного полиамида / Г. Я. Мусафинова, Е. Н. Грушевская, Э. В. Мусафиров [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2015. – Т. 22, № 3. – С. 2–5.
5. Черкасов А. В. Малоэнергоемкая технология вяжущих композиций с управляемым расширением на основе магнийсодержащих материалов: дисс. ... канд. техн. наук. – Белгород, 2006. – 17 с.
6. Юрьев Ю. Л. Древесный уголь. Справочник. – Екатеринбург: Сократ, 2007. – 184 с.
7. Смолий В. А., Косарев А. С., Яценко Е. А. Зависимость реакционной и вспенивающей способности композиций органических и неорганических порообразователей ячеистого теплоизоляционного строительного стекло-материала от их соотношения и свойств // Техника и технология силикатов. – 2015. – Т. 22, № 4. – С. 7–12.
8. Пат. № 2060238 Российской Федерации. Способ изготовления вспученного силикатного материала / Козлов В. Е., Пасечник И. В., Горемыкин А. В. [и др.]; заявл. 21.02.1995; опубл. 20.05.1996. Бюл. № 16.
9. Лыщик М. В., Мусафинова Г. Я. Пеностекло – экологичный и энергосберегающий материал // Строительство и восстановление искусственных сооружений: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. – Гомель: БелГУТ, 2015. – С. 271–276.

REFERENCES

1. Lotov V. A. Perspektivnye teploizolyatsionnye materialy s zhestkoy strukturoy [Advanced insulation materials with a rigid structure]. *Stroitel'nye materialy*, 2004, no. 11, pp. 8–9 (in Russian).
2. Ketov A. A., Tolmachev A. V. Penosteklo – tekhnologicheskie realii i rynek [Foam glass – technological and market realities]. *Stroitel'nye materialy*, 2015, no. 1, pp. 17–23 (in Russian).
3. Onishchuk V. I., Zhernovaya N. V., Min'ko N. I., et al. Stroitel'nye materialy na osnove stekloboya [Construction materials based on cullet]. *Steklo i keramika*, 1999, vol. 56, no. 1, pp. 5–7 (in Russian).
4. Musafirova G. Ya., Grushevskaya E. N., Musafirov E. V., et al. Modifikatsiya cementnogo vyazhushhego dispersnoy dobavkoj vtorichnogo poliamida [Modification of cement binder by the dispersed additive of secondary polyamide]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2015, vol. 22, no. 3, pp. 2–5 (in Russian).
5. Cherkasov A. V. Maloyenergoemkaya tekhnologiya vyazhushhikh kompozitsiy s upravlyaemym rasshireniem na osnove magniysoderzhashhikh materialov [Low power technology of binding compositions with a controlled expansion of the magnesium-based materials]. *Dissert. kand. tekhn. nauk.* – Belgorod, 2006, 17 p (in Russian).
6. Jur'ev Yu. L. *Drevesnyy ugol'. Spravochnik* [Charcoal. Directory]. Ekaterinburg: Sokrat, 2007, 184 p (in Russian).
7. Smolii V. A., Kosarev A. S., Yatsenko E. A. Zavisimost' reakcionnoy i vspenivayushhey sposobnosti kompozitsiy organicheskikh i neorganicheskikh poroobrazovateley yacheistogo teploizolyatsionnogo stroitel'nogo steklomateriala ot ikh sootnosheniya i svoystv [Dependence of the reaction and foaming ability of compositions organic and inorganic porous steam generators of cellular heat-insulating construction glass material from their ratio and properties]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2015, vol. 22, no. 4, pp. 7–12 (in Russian).

8. Patent RF 2060238. *Sposob izgotovleniya vspuchennogo silikatnogo materiala* [Method of manufacturing exfoliated silicate material]. Kozlov V. E., Pasechnik I. V., Goremykin A. V., et al. Declared 21.02.1995. Published 20.05.1996. Bulletin no. 16 (in Russian).

9. Lyshchik M. V., Musafirova G. Ya. Penosteklo – ehkologichnyy i energosberegayushhiy material [Foam glass – eco-friendly and energy-saving material]. *Stroitel'stvo i vosstanovlenie iskusstvennykh sooruzhenii: materialy IV Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Gomel'*: BelGUT, 2015, pp. 271–276 (in Russian).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ С ОКСИДАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ ГИДРОКСИДЫ И КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ

Н. В. Молчан, НПЦ «Фармзащита», Московская обл., г. Химки;

Ю. Р. Кривобородов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва;

В. И. Фертиков, Всероссийский институт легких сплавов, г. Москва

Ключевые слова: концентрация электронов, плотность, энтальпия, гидроксиды, кристаллогидраты, структура
Key words: concentration of electrons, density, enthalpy, hydroxides, crystalline hydrates, structure

Минеральное сырье для силикатной промышленности представляет собой в большинстве случаев оксиды и гидроксиды различных элементов. Вода, которая может быть кристаллизационной или конституционной, обуславливает многообразие структурных форм исходного сырья. Для понимания химических изменений, происходящих во время технологического процесса, необходимо сравнить индивидуальные характеристики веществ до взаимодействия и после окончания процесса. Химические превращения сопровождаются тепловыми процессами и изменениями объема веществ, вступающих в реакцию. Основное уравнение термодинамики в виде:

$$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

подразумевает, что изменение внутренней энергии системы идет за счет тепловой энергии при изменении объема dV . Тепловые процессы достаточно подробно рассмотрены в многочисленных работах по химической термодинамике и термохимии, как экспериментальных, так и с применением расчетных методов, а данных по изменению объемов при химических реакциях практически нет. При этом именно величина изменения объема может характеризовать новую структуру вещества, полученного в результате реакции. Тогда как калориметрические показатели в данном случае являются косвенными характеристиками и не дают ответа на вопрос: насколько сблизилась или удалилась структурные единицы соединения друг от друга при химическом взаимодействии.

В работах по сульфидам, оксидам и галогенидам [1–3] было установлено, что нормированная величина изменения объемов (коэффициент уплотнения) коррелирует с термодинамическими показателями. Так как объем молекулы формируется электронами, то вводится величина «концентрация электронов», которая может применяться в качестве структурной характеристики вещества. Изменение структуры вещества без изменения химического состава всегда сопровождается изменением взаимодействия электронов в веществе (фазовые превращения) [4, 5]. Одним из примеров использования фазовых превращений для исследования структуры материала может служить способ контроля структуры никелевого сплава при термическом воздействии методом атомно-эмиссионной спектроскопии [6].

Целью настоящей работы было выявить возможность использования коэффициента уплотнения как характеристики, позволяющей оценивать интенсивность взаимодействия между разнородными молекулами, а концентрацию электронов, определяемую в моль/см³, в качестве величины, позволяющей оценить структуру материала. Указанная цель достигалась путем выявления различия в объемах веществ до образования соединения и после на примере ряда продуктов взаимодействия воды с оксидами. Формально вода является оксидом водорода и рассмотрение гидроксидов и кристаллогидратов можно свести к рассмотрению взаимодействия двухкомпонентных систем в конденсированном состоянии.

Приведенные ниже вычисления построены на основании справочных данных по плотности веществ в конденсированном состоянии [7–9]. Величина атомного объема (объем одного моля атомов химического элемента, см³/моль) характеризует относительную рыхлость электронных оболочек, а величина обратная атомному объему (моль/см³) представляет собой концентрацию ядер атомов в единице объема

$$C_A = \frac{d}{M}, \quad (2)$$

где C_A – концентрация ядер, моль/см³; d – плотность вещества, г/см³; M – молярная масса, г/моль.