

УДК 666.1.002.67: 666.1.002.68

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 61.35.00

Научная специальность ВАК: 2.6.17 Материаловедение (технические науки)

EDN LHUMMT

DOI 10.62980/2076-0655-2024-154-162

СТРУКТУРА ПОР ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА С ОТХОДАМИ СТЕКЛОБОЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ ТРУБОК

Алпацкий Д.Г.¹, Мьярикянов И.М.¹

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

АННОТАЦИЯ

На сегодняшний день еще остается актуальным вопрос обращения с токсичными несортированными отходами стеклобоя электронно-лучевых трубок (ЭЛТ). В работе предлагается заменить часть мелкозернистого заполнителя ячеистого бетона, предназначенного для звуко-, тепло- или радиационной защиты, на термообработанные в присутствии раствора гидроксида натрия отходы ЭЛТ. Цель исследования изучить структурообразование пор ячеистого бетона при замене части заполнителя. Микроскопия разлома образцов исследовалась как визуально, так и с использованием программного обеспечения, которое позволяло оценивать размеры пор при переводе изображения в рельефное. Проведенное исследование показало, что при замене заполнителя происходит не только количественные изменения размеров пор, но и качественные изменения, связанные с механизмом формирования структуры пор. Так при добавлении термообработанных в щелочной среде несортированных отходов диаметром частиц не более 630 мкм наблюдалось уменьшение размера пор и уменьшение разброса по размерам, по сравнению с эталонным образцом. Изменения обусловлены структурообразованием, которое можно разделить на две стадии - формирование конгломератов и их вспучивание. При уменьшении диаметра части отходов максимального размера в 90 мкм фиксировалось снижение размера пор по сравнению с эталонным, но вследствие формирования скелета бетона ранее окончания газообразования наблюдалось разрушение стенок пор.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ячеистый бетон, стеклобой, электронно-лучевая трубка, структура пор, отходы кинескопа.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Алпацкий, Д. Г. Структура пор ячеистого бетона с отходами стеклобоя электронно-лучевых трубок / Д. Г. Алпацкий, И. М. Мьярикянов // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 32, № -2. – С. 154-162.

Type of article - scientific article

OECD 2.05 Materials engineering

QH MATERIALS SCIENCE, COMPOSITES

EDN LHUMMT

DOI 10.62980/2076-0655-2024-154-162

STRUCTURE OF THE PORES OF CELLULAR CONCRETE CONTAINING CATHODE RAY TUBES GLASS CULLET

Alpackiy D.G.¹, Myarikyanov I.M.¹

¹ Moscow State University of Civil Engineering

ABSTRACT

To date, the issue of handling toxic unsorted waste of cathode ray tubes (CRT) glass cullet remains relevant. The present paper proposes to replace part of the fine aggregate of cellular concrete intended for sound, heat or radiation protection with CRT glass waste heat-treated in the presence of a sodium hydroxide solution. The purpose of the research is to study the structure formation of the cellular concrete pores in case of replacement of part of the aggregate. The microscopy of the samples fracture was studied both visually and using software that made it possible to estimate the pore size when converting the image to the relief mode. The study showed that the aggregate replacement results not only in quantitative changes in pore size, but also in qualitative changes related to the mechanism of the pore structure formation. Thus, when adding unsorted waste heat-treated in an alkaline environment, with a particle diameter of no more than 630 μm , there was a decrease in pore size and a decrease in size distribution compared with the reference sample. The changes are caused by structure formation, which can be divided into two stages - the formation of conglomerates and their swelling. With a decrease in the diameter of the part of the waste of a maximum size of 90 μm , a decrease in the pore size was recorded compared to the reference value, but due to the concrete skeleton formation before the end of gas development, destruction of the pore walls was observed.

KEYWORDS: cellular concrete, glass cullet, cathode ray tube, pore structure, kinescope waste.

FOR CITATION: Alpackiy, D. G. Structure of the pores of cellular concrete containing cathode ray tubes glass cullet / D. G. Alpackiy, I. M. Myarikyanov // Technique and technology of silicates. - 2024. - Vol. 32, No. -2. - pp. 154-162.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день дома или в офисе остается все меньше телевизоров и мониторов с электронно-лучевой трубкой (ЭЛТ). Впервые мировые продажи приборов на основе LCD опередили CRTs в 2007 году [1]. Этот тренд пришел в Россию через несколько лет, однако в небольших городах Российской Федерации замена происходит до сих пор, поэтому остается актуальной проблема утилизации ЭЛТ. Первоначально промышленность сконцентрировалась на таком способе утилизации отходов ЭЛТ как возврат стеклобоя кинескопов в качестве вторичного сырья при производстве кинескопов или использование отходов стекла в других электроприборах [2]. Основным способом утилизации электронно-лучевых трубок телевизоров и мониторов на данный момент в России стало захоронение, но активно разрабатывались технологии использования стеклобоя кинескопов в качестве вторичных ресурсов. Примером такой технологии является использование стекла в качестве сырья для производства пеностекляных материалов [3]. Общеизвестно, что пеностекло обладает массой достоинств, например, широкий интервал температур применения, химическая устойчивость, долговечность, однако данный материал является энерго- и материалоемким, поэтому имеет высокую стоимость при производстве. Если учесть снижение количества отходов, так как в крупных городах переход на LCD уже произошел и расходы на их транспортировку к месту переработки, то использование отходов стеклобоя кинескопов телевизоров/мониторов в качестве вторичного сырья для производства пеностекла со временем будет только становиться дороже. Поэтому было принято решение об разработке способа утилизации отходов несортированного стекла электронно-лучевых трубок заменой части мелкого заполнителя на отходы электронно-лучевых трубок с использованием универсального оборудования периодического действия, которое обычно находится в распоряжении заводов производства строительных материалов в небольших городах.

Данное направление сопряжено с несколькими проблемами, во-первых, риск щелочной коррозии бетона [4]. Во-вторых, высоким содержанием свинца в отходах, которое опасно для человека не только в пылевидном состоянии [5], но при растворении в щелочных средах посредством биологических цепей [6]. Поэтому для замены мелкого заполнителя был выбран ячеистый бетон, который подвергается во время эксплуатации незначительным нагрузкам и используется для утепления, защиты от слабого радиационного воздействия или звукопоглощения шума в технических помещениях [7, 8, 9]. Для эффективной работы ячеистого бетона важное значение имеет структурообразование, которое определяет размер и форма пор в материале [10].

Таким образом, целью исследования является изучение структурообразования пор ячеистого бетона при введении оборотного стеклобоя несортированных отходов электронно-лучевых трубок.

Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментальной части использовались следующие компоненты: портландцемент,

INTRODUCTION

Today, there are fewer televisions and monitors with a cathode ray tube (CRT) at home or in the office. Global sales of LCD-based devices first outstripped CRTs in 2007 [1]. This trend came to Russia a few years later. However, in small towns of the Russian Federation, the replacement is still taking place, so the problem of CRT recycling remains relevant. Initially, the industry concentrated on such CRT waste recycling method as return of kinescope cullet as a secondary raw material in the production of kinescopes or the use in glass in other electrical appliances [2]. For the present, it is burial that has become the main method of disposal of cathode ray tubes of televisions and monitors in Russia, but technologies for using kinescope cullet as secondary resources have seen active development. An example of such technology is the use of glass as a raw material for the production of foam glass materials [3]. It is well known that foam glass has a lot of advantages, for example, a wide range of operating temperatures, chemical stability, durability, however, this material is power-consuming and raw material intensive, therefore it has a high cost in production. If we take into account the reduction in the amount of waste, since in large cities the transition to the LCD has already occurred, and the cost of its transportation to the place of recycling, then the use of cullet waste from kinescopes of televisions / monitors as secondary raw materials for the production of foam glass will only become more expensive over time. Therefore, it was decided to develop a method to recover unsorted cathode ray tube glass waste by replacing part of the fine aggregate with cathode ray tube waste using discontinuous general-purpose equipment, which is usually at the disposal of plants of construction materials in small towns.

This area is associated with several problems, firstly, the risk of alkaline corrosion of concrete [4]. Secondly, there is a high lead content in the waste, which is dangerous to humans not only in a pulverised state [5], but also when dissolved in alkaline environments through biological chains [6]. Therefore, it is cellular concrete that was chosen for replacing the fine aggregate, the concrete being subjected to minor loads during operation and used for heat insulation, protection from low radiation exposure or sound absorption in technical rooms [7, 8, 9]. For the effective operation of cellular concrete, structure formation is important, which is determined by the size and shape of pores in the material [10].

Thus, the purpose of the research is to study the structure formation of the cellular concrete pores when introducing processed glass cullet of unsorted cathode ray tubes waste.

Materials and methods of research

The following components were used for the experimental part: Portland cement, quartz sand, unsorted glass

кварцевый песок, несортированный стеклобой электронно-лучевых трубок, гидроксид натрия, алюминиевая пудра, вода.

Портландцемент CEM I 42.5 производства ООО «Азия Цемент». Содержание основных минералов в портландцементе: C_3S – $66.0 \pm 2.0\%$; C_2S – $12.5 \pm 2.0\%$; C_3A – $6.0 \pm 0.3\%$; C_4AF – $15 \pm 0.5\%$.

Кварцевый песок. В работе использовался кварцевый песок с модулем крупности $M=1,354$, насыпной плотностью 1320 кг/м^3 .

Стеклобой электронно-лучевых трубок. Вследствие использования несортированных отходов кинескопов телевизоров и мониторов различных марок и годов производства вторичное сырье усреднялось. По данным [6] усредненный химический состав отходов: SiO_2 – $60,5\%$; Al_2O_3 – $2,8\%$; PbO – $4,9\%$; Na_2O – $7,8\%$; K_2O – $5,6\%$; CaO – $1,7\%$; SrO – $6,8\%$; BaO – $8,8\%$; MgO – $1,1\%$. В экспериментальной части работы использовался стекольный бой различной тонкости помола. В первом случае (стеклобой №1) остаток на сите 630 мкм не превышал $0,5\%$, во втором случае (стеклобой №2) остаток на сите 90 мкм не выше 1% от массы размалываемых отходов.

Натрия гидроксид. Реактив содержал $NaOH$ не менее 99% .

Алюминиевая пудра (ПАП-1). Порошок серебристо-серого цвета, в котором содержание активного алюминия в продукте не менее 85% . Остаток на сите 008 не более 1% . Изготовителем допускаются примеси железа, кремния, меди, марганца суммарно не более 1% .

Вследствие высокой пористости исследуемого материала, морфологию ячеистого бетона изучали на поверхности разлома образцов. Разлом просматривали с помощью отражающего микроскопа. Результат микроскопии фиксировался с использованием видеоокуляра с матрицей $2MP$. Для получения изображения использовались два сочетания:

- режим микроскопа 1 - окуляр $0,63$ разрешение камеры 1920×1080 ;

- режим микроскопа 2 – окуляр $1,6$ разрешение камеры 1920×1080 .

Обработка результатов, зафиксированных на камеру, производилась визуально и с использованием программного обеспечения Strange View. Для оценки разброса площади пор изучалось 50 случайных изображений в режиме 1 переводилось в рельефное, выделялся участок площадью 5 мм^2 , в дальнейшем производился анализ углублений.

Определение водопоглощения и плотности проводилось в соответствии с ГОСТами $12730.3-2020$ и $12730.1-2020$ соответственно.

Эксперименты и обсуждение результатов

Проведение экспериментальной части состояло из подготовительного этапа и основного. На подготовительном этапе стеклобой №1 и №2 совместно с 40% раствором $NaOH$ подвергался термической обработке в термостате при температуре 80°C в течение 10 часов. Это связано с тем, что молотые отходы стеклобоя имеют значительную разницу в геометрической форме (угловатые пластинчатые частицы) и в шероховатости поверхности частиц по сравнению с природным заполнителем, что по данным [11, 12] приводит к снижению текучести приготовленной бетонной смеси.

cullet of cathode ray tubes, sodium hydroxide, aluminum powder, water.

Portland cement CEM I 42.5 produced by Azia Tsement LLC. The content of the main minerals in the Portland cement: C_3S – $66.0 \pm 2.0\%$; C_2S – $12.5 \pm 2.0\%$; C_3A – $6.0 \pm 0.3\%$; C_4AF – $15 \pm 0.5\%$.

Quartz sand. Quartz sand with a gradation factor $M=1.354$ and a bulk density of $1,320 \text{ kg/m}^3$ was used in the study.

Cathode ray tubes glass cullet. Due to the use of unsorted waste from kinescopes of televisions and monitors of various brands and years of production, secondary raw materials were averaged. According to [6], the averaged chemical composition of the waste is as follows: SiO_2 – 60.5% ; Al_2O_3 – 2.8% ; PbO – 4.9% ; Na_2O – 7.8% ; K_2O – 5.6% ; CaO – 1.7% ; SrO – 6.8% ; BaO – 8.8% ; MgO – 1.1% . In the experimental part of the study, glass cullet of various grinding fineness was used. In the first case (glass cullet No.1), the sieve residue of $630 \text{ }\mu\text{m}$ did not exceed 0.5% , in the second case (glass cullet No.2), the sieve residue of $90 \text{ }\mu\text{m}$ did not exceed 1% of the grindable waste mass.

Sodium hydroxide. The reagent contained at least 99% $NaOH$.

Aluminum powder (PAP-1). A silver-grey powder, with active aluminum content in the product amounting to at least 85% . The 008 sieve residue did not exceed 1% . The manufacturer allows admixtures of iron, silicon, copper, manganese not exceeding 1% in total.

Due to the high porosity of the examined material, the cellular concrete morphology was studied on the fracture surface of the samples. The fracture was observed using a reflecting microscope. The microscopy result was recorded using a 2 MP video eyepiece. Two combinations were used to obtain the image:

- microscope mode 1 - eyepiece 0.63 camera resolution 1920×1080 ;

- microscope mode 2 – eyepiece 1.6 camera resolution 1920×1080 .

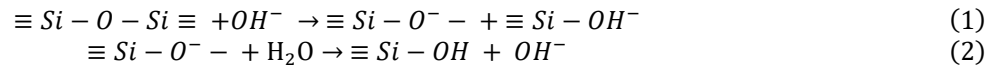
The results recorded on camera were processed visually and using the Strange View software. To estimate the pore area distribution, 50 random images in mode 1 were studied, then they were converted to the relief mode, a 5 mm^2 area was chosen, and then the cavities were analysed.

The determination of water absorption and density was conducted in accordance with GOST $12730.3-2020$ and $12730.1-2020$, respectively.

Experiments and discussion

The experimental part consisted of the preparatory stage and the main stage. At the preparatory stage, glass cullet No.1 and No.2, together with a 40% $NaOH$ solution, was heat treated in a thermostat at a temperature of 80°C for 10 hours. This is due to the fact that ground cullet waste has a significant difference in the geometric shape (angular slivery particles) and in the roughness of the particle surface compared with natural aggregate, which, according to [11, 12], results in a decrease in the fluidity of the prepared concrete mixture.

Деструктивное влияние NaOH на стекло общеизвестно [13, 14]. pH раствора, в котором стекло проходило обработку составил 12. По данным [13] при воздействии щелочными растворами с pH >10 наблюдается расщепление кислородной мостиковой связи между двумя ионами кремния:



Скорость растворения стекла воздействием 10% раствора NaOH при 80°C 0.3 мкм/час [14]. При рассмотрении в микроскоп промытого водой термообработанного стекольного боя после нагрева смеси совместно с NaOH хорошо наблюдается сглаживание поверхности зерен (рисунок 1). На поверхности стекла, из-за длительного воздействия гидроксида натрия образуется растворимый силикат натрия [14]:

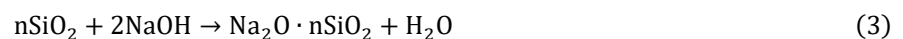


РИСУНОК 1

СМЕШАННЫЕ ОТХОДЫ ЭЛТ ТЕРМООБРАБОТАННЫЕ СОВМЕСТНО С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ



FIGURE 1

MIXED CRT WASTE HEAT TREATED TOGETHER WITH SODIUM HYDROXIDE

Предполагалось, что в результате обработки помимо изменения геометрии зерна произойдет образование слоя силиката натрия, который будет вступать в реакцию с окружающими более мелкими по отношению к отходам и заполнителю частицами портландцемента, что в свою очередь может повлиять на образование C-H-S фазы и формирование пористости ячеистого бетона.

Основное соотношение кремнеземистого компонента к вяжущему веществу принято 0,8. Водотвердое отношение подбиралось исходя из диаметра расплыва смеси равным 22 см по Суттарду и составило для всех составов 0,43. Отсутствие изменений объясняется обработкой отходов в щелочном растворе.

В подготовительный этап также входила подготовка суспензии алюминиевой пудры. Пудра марки ПАП-1 интенсивно размешивалась в воде с температурой 60°C.

В основной этап входили действия по приготвлению ячеистобетонной смеси в аппарате турбулентного типа по следующей схеме:

- перемешивание кварцевого песка совместно с водой с температурой 60°C и гидроксидом натрия (из расчета 10 гр/кг портландцемента) в течение 5 минут;
- добавление в смеситель портландцемента, дальнейшее перемешивание в течение 5 минут;
- вливание в смеситель водной суспензии алюминиевой пудры, продолжительность перемешивания всех компонентов ячеистобетонной смеси - 5 минут;

The destructive effect of NaOH on glass is well known [13, 14]. The pH of the solution, in which the glass was treated, amounted to 12. According to [13], when exposed to alkaline solutions with pH >10, the cleavage of the oxygen bridge between two silicon ions is observed:

The rate of glass dissolution by exposure to a 10% NaOH solution at 80°C was 0.3 μm/hour [14]. When examined with a microscope, the heat-treated glass cullet rinsed with water after heating the mixture together with NaOH, smoothing of the grain surface is well observed (Figure 1). Soluble sodium silicate is formed on the glass surface due to prolonged exposure to sodium hydroxide [14]:

It was assumed that as a result of treatment, in addition to changing the geometry of the grain, a layer of sodium silicate would be formed, which would react with the surrounding particles of Portland cement that are smaller in relation to the waste and the aggregate. This in turn may affect the formation of the C-H-S phase and that of the cellular concrete porosity.

The basic relation of the siliceous component to the binder was accepted as of 0.8. The water-solid ratio was selected based on the Suttard mixture spread diameter equal to 22 cm and amounted to 0.43 for all the compositions. The absence of changes is accounted for by the treatment of the waste in an alkaline solution.

The preparatory stage also included the preparation of a suspension of aluminum powder. The powder of the PAP-1 brand was intensively stirred in water at a temperature of 60°C.

The main stage included actions for the preparation of a cellular concrete mixture in a turbulent mixer according to the following scheme:

- mixing quartz sand together with water at a temperature of 60°C and sodium hydroxide (at the rate of 10g/kg of Portland cement) for 5 minutes;
- adding Portland cement into the mixer, further mixing for 5 minutes;

- формирование полученной смеси.

На рисунке 2 показана структура ячеистого бетона без добавления отходов (эталонный образец). Данный образец можно отнести к бетону с губчатой (ячеистой) структуре, состоящей из пор сферической формы, либо соединившихся сфер в процессе формирования скелета материала. Состояние поверхности плотное (из-за отсутствия четких критериев оценки состояния поверхности [15] в данной работе будет использована условная градация на рыхлую, плотную, высокоплотную). В некоторых порах наблюдаются контактные дырки, которые характерны для формирования структуры бетона с использованием газообразователя. Образование контактных дырок связано с неравномерным газообразованием и повышением давления в поре. Сброс избыточного давления в поре может проходить двумя способами либо с критическим утоньшением стенки поры и образованием округлого отверстия, в случае если давление повысилось до начала схватывания ячеистобетонной смеси, либо разрывом стенки (образование щели в стенке или ее отслоения), если критическое повышение давления происходит в интервале начала и конца схватывания ячеистобетонной смеси. Общая пористость бездобавочного бетона составила 67,3%, а коэффициент насыщения пор равен 0,52. Это подтверждает результаты микроскопии, что состояние поверхности пор можно отнести к плотному типу, которое защищает их от проникновения воды.

- infusing an aqueous suspension of aluminum powder into the mixer, with the duration of mixing of all the cellular concrete mixture components as of 5 minutes;
- forming the mixture obtained.

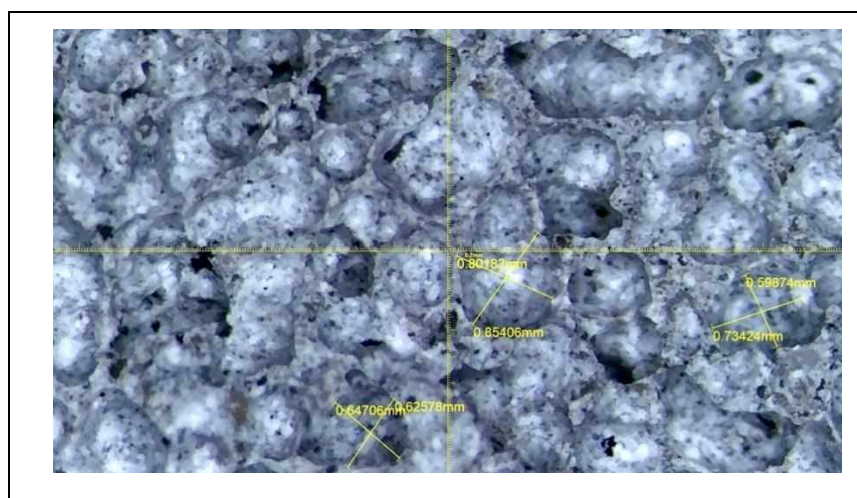
Figure 2 shows the structure of cellular concrete without the addition of waste (reference sample). This sample can be attributed to concrete with a sponge (cellular) structure consisting of spherical pores, or spheres connected in the process of forming the material skeleton. The surface condition is dense (due to the lack of clear criteria for assessing the surface condition [15], a relative gradation into loose, dense, high-density will be used in this paper). In some pores, contact holes are observed, which are characteristic for the concrete structure formation using a gas developing agent. The formation of contact holes is associated with uneven gas development and increased pressure in the pore. The excess pressure in the pore can be released in two ways, either through critical thinning of the pore wall and formation of a round-shaped hole, if the pressure has increased before the start of the cellular concrete mixture solidification, or through the wall rupture (formation of a crack in the wall or its detachment), if a critical pressure increase occurs in the interval between the beginning and the end of the cellular concrete mixture solidification. The total porosity of the additive-free concrete amounted to 67.3%, and the pore saturation coefficient amounted to 0.52. This confirms the dense condition of the surface of the closed pores, which protects them from water penetration.

РИСУНОК 2

СТРУКТУРА ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА (ЭТАЛОННЫЙ ОБРАЗЕЦ)

FIGURE 2

CELLULAR CONCRETE STRUCTURE (REFERENCE SAMPLE)



На рисунке 3 представлена структура ячеистого бетона с термообработанным в 40% растворе гидроксида натрия несортированным стеклобоем №1. Данную структуру можно отнести к смешанной. Она представляет собой комбинацию губчатой (ячеистой) и корпускулярной (зернистой) структуры. Частицы, из которых выстроен корпус (рисунок 3-1), представляют собой зерна различного диаметра и различной геометрии, что больше соответствует корпускулярной структуре материала, а при большем увеличении (рисунок 3-2) на поверхности крупных агломераций можно увидеть формирование ячеистой структуры со сферическими порами различного радиуса и с контактными дырками в каждой ячейке. Состояние поверхности рыхлое. Общая пористость ячеистого бетона с обработанным стеклобоем №1 составила 54,4%. Коэффициент насыщения пор равен 0,97, что соответствует материалу с высокой открытой пористостью и низкой

Figure 3 shows the structure of cellular concrete containing unsorted glass cullet No.1 heat-treated in a 40% sodium hydroxide solution. This structure can be classified as a mixed one. It is a combination of a sponge (cellular) and corpuscular (granular) structure. The particles, from which the body is built (Figure 3-1), are grains of different diameters and different geometry, which more closely corresponds to the corpuscular structure of the material, and with greater magnification (Figure 3-2), the formation of a cellular structure with spherical pores of different radii and with contact holes in each cell can be observed on the surface of large agglomerations. The surface condition is loose. The total porosity of cellular concrete containing treated glass cullet No.1 amounted to 54.4%. The pore saturation coefficient amounts to 0.97, which corresponds to a material with high open porosity and low frost resistance. The mechanism of formation of a porous body with glass cullet No.1 can be

морозостойкостью. Механизм формирования пористого тела со стеклобоем №1 можно разделить на две стадии. Первая стадия образование конгломерата за счет повышенного сцепления поверхностей отходов с поверхностью цемента и кварцевого песка. На второй стадии происходит образование пор в конгломератной частице.

divided into two stages. The first stage is the formation of a conglomerate due to the increased adhesion of waste surfaces to the surface of cement and quartz sand. In the second stage, pores in a conglomerate particle are formed.

РИСУНОК 3

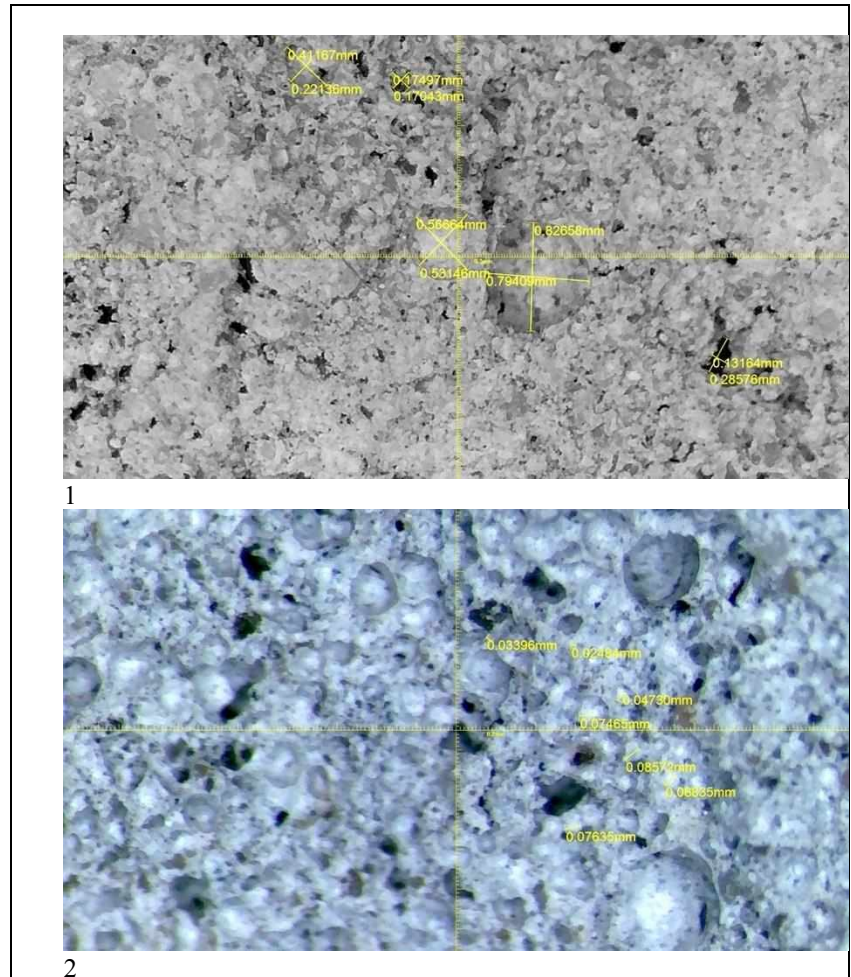
СТРУКТУРА ЯЧЕЙСТОГО БЕТОНА С ОБРАБОТАННЫМ СТЕКЛОБОЕМ №1

1 – режим микроскопа 1
2 – режим микроскопа 2

FIGURE 3

STRUCTURE OF CELLULAR CONCRETE CONTAINING TREATED CULLET No.1

1 – microscope mode 1
2 – microscope mode 2



На рисунке 4-1 представлена структура ячеистого бетона с термообработанным в 40% растворе NaOH несортированным стеклобоем №2. Данную структура относится к ячеистой с рыхлой поверхностью и частичной деструкцией стенок. На рисунке видно, что имеется значительное количество пор, которые имеют размеры сечения в соотношении 1:2 и значительное углубление. Общая пористость материала составила 62,6%, а значение коэффициента насыщения образца составило 1. Образец имеет в своей структуре только открытые поры. Частицы, из которых выстроен корпус, представляют собой ячейки различной формы и диаметра. На начальной стадии формирования скелета пористого материала происходит формирование ячеистой структуры, схватывание вяжущего происходит в малом временном интервале (до 10) минут, что приводит к формированию пористого скелета материала до момента снижения активного газовыделения. При активном выделении газа разрушаются стенки ячеистой структуры, обломки стенок связываются с неразрушенными стенками, что приводит к видимости корпускулярной структуры пор в материале.

Figure 4-1 shows the structure of cellular concrete containing unsorted glass cullet No.2 heat-treated in a 40% NaOH solution. This structure can be attributed to a cellular structure with a loose surface and partial destruction of the walls. The figure shows that there is a significant number of pores, which have cross-sectional dimensions in a ratio of 1/2 and a significant deepening. The total porosity of the material amounted to 62.6%, and the saturation coefficient of the sample amounted to 1. The sample has only open pores in its structure. The particles, from which the body is built, are cells of various shapes and diameters. At the initial stage of the formation of the porous material skeleton, a cellular structure is formed, solidification of the binder occurs in a short time interval (up to 10 minutes), which results in the formation of the porous material skeleton before the active gas emission decreases. With the active emission of gas, the cellular structure walls are destroyed, fragments of the walls bind to the undestroyed walls, which leads to the visibility of the corpuscular structure of the pores in the material.

РИСУНОК 4

СТРУКТУРА ЯЧЕЙСТОГО БЕТОНА С
ОБРАБОТАННЫМ СТЕКЛОБОЕМ №2

1 – режим микроскопа 1

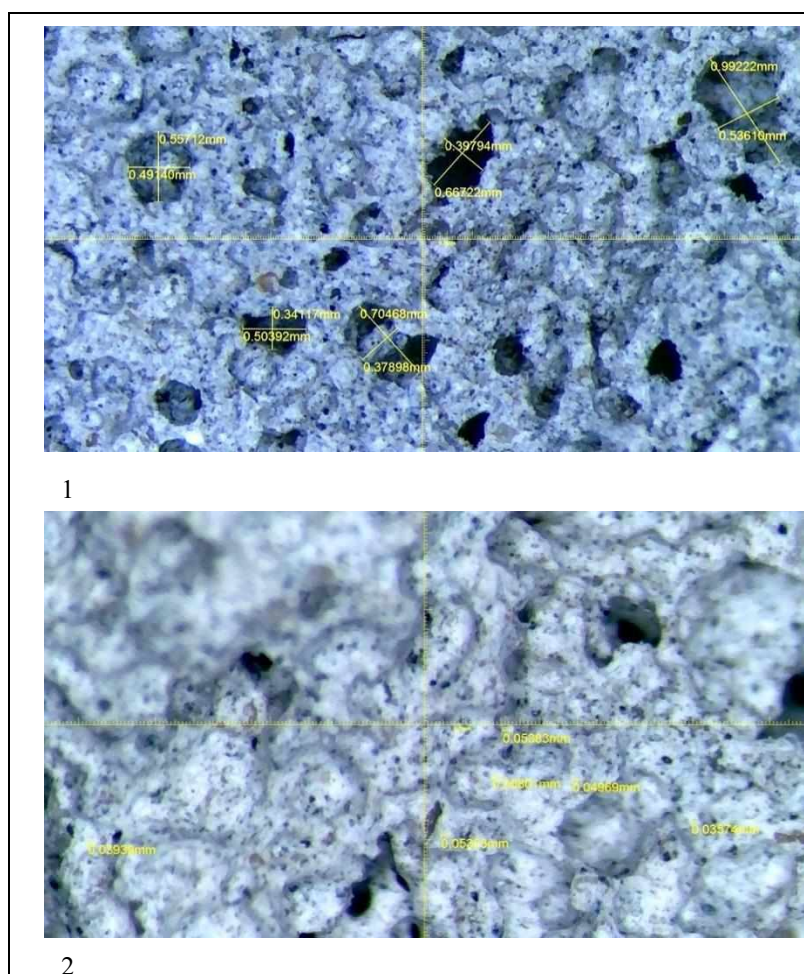
2 – режим микроскопа 2

FIGURE 4

STRUCTURE OF CELLULAR CON-
CRETE CONTAINING TREATED CUL-
LET No.2

1 – microscope mode 1

2 – microscope mode 2



Статистический анализ углублений в рельефном режиме камеры показал, что доля площади пор на анализируемом участке для эталонного образца 63,3%, бетона со стеклобоем состава №1 доля пор составила 42,7%, а для состава №2 54,3%. Отклонения связаны с ограничением микроскопии, при которой невозможно учесть на одном увеличении поры максимального размера и поры менее 60 мкм. Таким образом поры менее 60 мкм² составляют для эталона 4%, для состава №1 и №2 11,7% и 8,3% соответственно. Распределение пор по площадям показано на рисунке 5. Из гистограммы видно, что модальные значения пор в составе №1 и №2 близки, но они значительно отличаются от эталона. Статистический расчет показал, что значения для составов №1 и №2 составляют 0,133 мм² и 0,150 мм² соответственно, а для эталона 0,427 мм². Максимальная дисперсия от среднего значения у состава №2 - 21,9%, минимальная у состава №1 - 2,3%. У эталонного образца отклонение от среднего значения составило 15%. Отклонение от среднего значения зависит главным образом от равномерности распределения газообразователя. Низкое значение отклонения у состава №1 связано с его формированием структуры, так как образование конгломератов происходит вокруг частиц заполнителя, то сферы формируют разветвленные открытые поры, через которые происходит усреднение избыточного давления в материале.

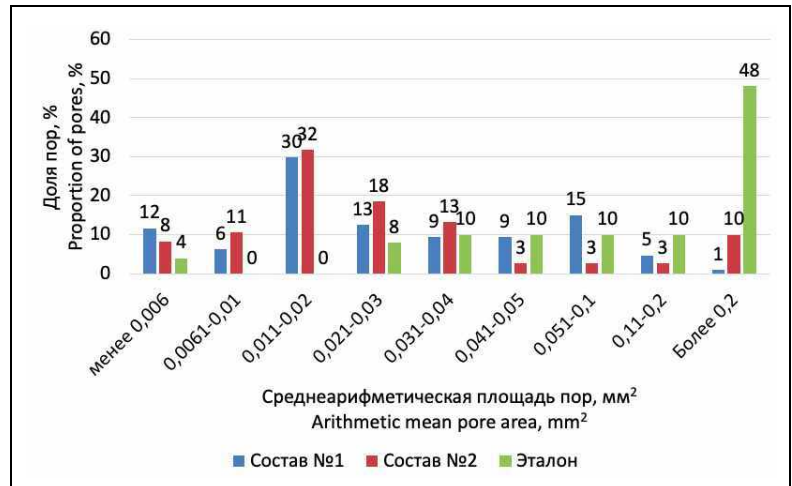
Statistical analysis of the cavities in the camera relief mode showed that the proportion of the pore area in the segment under analysis amounted to 63.3% for the reference sample, for the concrete containing glass cullet of composition No. 1 the proportion of pores amounted to 42.7%, and 54.3% for composition No. 2. The deviations are due to the limitations of microscopy, in which it is impossible to take account of pores of the maximum size and pores of less than 60 μm at one magnification. Thus, pores of less than 60 μm² amount to 4% for the reference sample, to 11.7% and 8.3% for compositions No. 1 and No. 2, respectively. The distribution of pores by area is shown in Figure 5. It can be seen from the bar chart that the modal values of pores in compositions No. 1 and No. 2 are close, but they differ significantly from the reference sample. Statistical calculation showed that the values for compositions No. 1 and No. 2 amount to 0.133 mm² and 0.150 mm², respectively, and for the reference sample - 0.427 mm². The composition No. 2 shows the maximum variance from the average value, amounting to 21.9%, the composition No. 1 shows the minimum - it amounts to 2.3%. The deviation from the average value of the reference sample amounted to 15%. The deviation from the average value depends mainly on the uniformity of the distribution of the gas developing agent. The low deviation value of composition No. 1 is due to its structure formation, since conglomerates are formed around the aggregate particles, the spheres form branched open pores, through which the excess pressure in the material is averaged.

РИСУНОК 5

СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОР ПО ПЛОЩАДИ

FIGURE 5

STATISTICAL DISTRIBUTION OF PORES BY AREA



Заключение

Таким образом, введение несортированных отходов электронно-лучевых трубок изменяет структуру пор ячеистого бетона. Введение измельченных отходов в среднем уменьшает модальные размеры пор на сломе образца с $0,427 \text{ мм}^2$ у эталона до $0,133 \text{ мм}^2$ и $0,150 \text{ мм}^2$ у испытуемых образцов. Однако, изменения происходят не только количественные, связанные с размером пор, но и качественные, которые связаны с изменением механизма порообразования и изменением структуры материала. Так при введении термообработанных совместно с гидроксидом натрия отходов менее 630 мкм наблюдается формирование пористости в два этапа: образование конгломератов и их дальнейшее вспучивание. Тогда как при уменьшении тонкости помола и использовании отходов менее 90 мкм происходило формирование мелких пор и дальнейшее разрушение стенок с образованием более крупных пор. Если оценивать перспективность испытуемых материалов, то несмотря на высокую открытую пористость интересным для дальнейшего изучения является ячеистый бетон с добавлением термообработанных совместно с гидроксидом натрия несортированными отходами электронно-лучевых трубок с размером отходов не превышающих 630 мкм . Это связано с наличием в корпускулярной структуре конгломератов, которые в свою очередь имеют ячеистую структуру, что может повысить радиационную защиту.

Литература:

- Murph D. Worldwide LCD TV shipments surpass CRTs for first time ever / engadgetHD. – 2008. URL: <https://www.engadget.com/2008-02-19-worldwide-lcd-tv-shipments-surpass-crts-for-first-time-ever.html>
- Singh N., Li J., Zeng X. Solutions and challenges in recycling waste cathode-ray tubes // Journal of Cleaner Production. – 2016. Vol. 133. – P. 188-200. DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.132.
- Душкина М.А., Казмина О.В. Влияние железосодержащих добавок на процесс получения пеностеклокристаллических материалов // Химия и химическая технология. – 2014. №57. Вып. 11. – С. 54-57.
- Soliman N.A., Tagnit-Hamou A. Using glass sand as an alternative for quartz sand in UHPC // Construction and Building Materials. – 2017. Vol. 145. – P. 243-252. DOI: doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.187.
- Diego R., Jacqueline J., Rodrigo M., Carol D. H. Study on the mechanical and environmental properties of concrete containing cathode ray tube glass aggregate // Waste Management. –

Conclusions

Thus, the introduction of unsorted waste from cathode ray tubes changes the cellular concrete pore structure. The introduction of crushed waste reduces, on average, the modal pore sizes at the sample fracture from 0.427 mm^2 for the reference sample to 0.133 mm^2 and 0.150 mm^2 for the test samples. However, there are not only quantitative changes, related to the pore size, but also qualitative changes, which are associated with a change in the pore formation mechanism and a change in the material structure. Thus, when introducing waste of less than $630 \text{ }\mu\text{m}$ heat-treated with sodium hydroxide, porosity formation in two stages can be observed: the formation of conglomerates and their further swelling. Whereas, with a decrease in the fineness of grinding and the use of waste of less than $90 \text{ }\mu\text{m}$, small pores were formed and the walls were further destroyed with the formation of larger pores. If the prospects of the tested materials are to be evaluated, then, despite the high open porosity, cellular concrete with the addition of unsorted waste from cathode ray tubes, heat-treated with sodium hydroxide, with the size of the waste not exceeding $630 \text{ }\mu\text{m}$, is interesting for further study. This is due to the presence of conglomerates in the corpuscular structure, and they in turn have a cellular structure, which can increase radiation protection.

References:

- Murph D. Worldwide LCD TV shipments surpass CRTs for first time ever / engadgetHD. – 2008. URL: <https://www.engadget.com/2008-02-19-worldwide-lcd-tv-shipments-surpass-crts-for-first-time-ever.html>
- Singh N., Li J., Zeng X. Solutions and challenges in recycling waste cathode-ray tubes // Journal of Cleaner Production. – 2016. Vol. 133. – P. 188-200. DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.132.
- Dushkina M.A., Kazmina O.V. Influence of iron-containing additives on the process of producing foam-glass crystal materials // ChemChemTech. 2014. №57. p. 54-57.
- Soliman N.A., Tagnit-Hamou A. Using glass sand as an alternative for quartz sand in UHPC // Construction and Building Materials. – 2017. Vol. 145. – P. 243-252. DOI: doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.187.
- Diego R., Jacqueline J., Rodrigo M., Carol D. H. Study on the mechanical and environmental properties of concrete containing cathode ray tube glass aggregate // Waste Management. –

- cathode ray tube glass aggregate // Waste Management. – 2013. Volume 33, Issue 7, – P. 1659-1666. DOI: doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.018.
6. Narendra S., Jinhui L., Xianlai Z. Solutions and challenges in recycling waste cathode-ray tubes // Journal of Cleaner Production. – 2016. Vol. 133. – P. 188-200. DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.132.
7. Самченко С.В., Бруяко М.Г., Новиков Н.В. Радиационно-защитный строительный блок из ячеистого бетона с переменной плотностью // Патент России №RU219191U1.2023. Бюл. №19.
8. Самченко С.В., Новиков Н.В., Окольников Г.Э. Баритосодержащие радиационно-защитные строительные материалы // Вестник РУДН. Серия: Инженерные науки. – 2020. Т.21. № 1. – С.94-98.
9. Samchenko, S.V.; Korshunov, A.V. Formation of cellular concrete structures based on waste glass and liquid glass // Buildings. – 2024, № 14(1), 17. DOI: doi.org/10.3390/buildings14010017
10. Жуков А.Д. Высокопористые материалы: структура и тепломассоперенос. – М.: МГСУ, 2014. 208 с.
11. Tiejun L., Wen S., Dujian Z., Lei L. Dynamic mechanical analysis of cement mortar prepared with recycled cathode ray tube (CRT) glass as fine aggregate // Journal of Cleaner Production. – 2018. Vol. 174. – P. 1436-1443. DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.057.
12. Jian-xin L., Zhen-hua D., Chi Sun P. Combined use of waste glass powder and cullet in architectural mortar // Cement and Concrete Composites. – 2017. Vol. 82. –P. 34-44. DOI: doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.05.011.
13. Jebesen-Marwedel H., Brückner R. Glastechnische Fabrikationsfehler. "Pathologische" Ausnahmestände des Werkstoffes Glas und ihre Behebung; Eine Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie und Praxis. Springer Berlin, Heidelberg. 2011. p. 623. DOI: doi.org/10.1007/978-3-642-16433-0.
14. Лукаш Е.В., Шалухо Н.М., Качурина В.С. Получение и исследование свойств безводного метасиликата натрия // Труды БГТУ. Серия 2. – 2022. № 2. – С. 56-63. DOI: doi.org/10.52065/2520-2669-2022-259-2-56-63.
15. Arya U., Sabu T., Tianduo L., Hanna M. Advanced Functional Porous Materials. –Berlin: Springer Nature Switzerland AG. 2022. p. 688. doi.org/10.1007/978-3-030-85397-6
2013. Volume 33, Issue 7, – P. 1659-1666. DOI: doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.018.
6. Narendra S., Jinhui L., Xianlai Z. Solutions and challenges in recycling waste cathode-ray tubes // Journal of Cleaner Production. – 2016. Vol. 133. – P. 188-200. DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.132.
7. Samchenko S.V., Bruyako M.G., Novikov N.V. Radiation-protective building block made of cellular concrete with variable density // Russian Patent No. RU219191U1.2023. Bulletin No. 19.
8. Samchenko S.V., Novikov N.V., Okolnikova G.E. Barite-containing radiation-protective building materials // Bulletin of RUDN University. Series: Engineering - 2020. T.21. No. 1. – P.94-98.
9. Samchenko, S.V.; Korshunov, A.V. Formation of Cellular Concrete Structures Based on Waste Glass and Liquid Glass. Buildings 2024, 14, 17. https://doi.org/10.3390/buildings14010017
10. Zhukov A.D. Highly porous materials: structure and heat and mass transfer. Moscow: Moscow State University of Civil Engineering. 2014. p.208.
11. Tiejun L., Wen S., Dujian Z., Lei L. Dynamic mechanical analysis of cement mortar prepared with recycled cathode ray tube (CRT) glass as fine aggregate // Journal of Cleaner Production, Volume 174, 2018, Pages 1436-1443. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.057.
12. Jian-xin L., Zhen-hua D., Chi Sun P. Combined use of waste glass powder and cullet in architectural mortar // Cement and Concrete Composites. 2017. Vol. 82, P. 34-44 doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.05.011.
13. Jebesen-Marwedel H., Brückner R. Glastechnische Fabrikationsfehler. "Pathologische" Ausnahmestände des Werkstoffes Glas und ihre Behebung; Eine Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie und Praxis. Springer Berlin, Heidelberg. 2011. p. 623. doi.org/10.1007/978-3-642-16433-0
14. Lukash E.V., Shalukho N.M., Kachurina V.S. Preparation and study of the properties of anhydrous sodium metasilicate // Proceedings of BSTU. Series 2. 2022. No. 2. P. 56-63 doi.org/10.52065/2520-2669-2022-259-2-56-63
15. Arya U., Sabu T., Tianduo L., Hanna M. Advanced Functional Porous Materials. Springer Nature Switzerland AG. 2022. p. 688. doi.org/10.1007/978-3-030-85397-6

Работа выполнена в НИУ МГСУ в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030». Проект 3.1 «Научный прорыв в строительной отрасли – новые технологии, новые материалы, новые методы».

Алпачкий Дмитрий Геннадьевич – доцент кафедры «Строительное материаловедение», кандидат политических наук, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ),
E-mail: alpacky@mail.ru

Мярикянов Игорь Михайлович – студент ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ),
E-mail: igor.miarikianov@gmail.com

Вклад авторов: Алпачкий Д.Г. - идея, обработка материала, научное руководство, научное редактирование статьи; Мярикянов И.М. – выполнение экспериментов, обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Alpackiy Dmitriy – assistant professor, Department of building materials science, National Research Moscow State University of Civil Engineering

E-mail: alpacky@mail.ru

Myarikyaynov Igor – student, National Research Moscow State University of Civil Engineering

E-mail: igor.miarikianov@gmail.com

Contribution of the author: Alpacky D.- idea, material processing, scientific guidance, scientific editing of the article; Myarikyaynov I.- experiments, material processing, writing of the article.

The authors declare that there is no conflict of interest.