

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«Пермский национальный исследовательский политехнический
университет»**

На правах рукописи

КЕТОВ ПЕТР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**Минимизация негативного воздействия
на окружающую среду отходов стекла путем
использования в строительстве**

Специальность 25.00.36 – «Геоэкология (в строительстве и ЖКХ)»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор медицинских наук, профессор
Вайсман Я.И.

Пермь – 2019

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Экологическая техногенная нагрузка формируемая отходами стекла и ресурсный потенциал стеклобоя	10
1.1. Стеклобой как компонент твердых отходов городского хозяйства	10
1.1.1. Накопление стеклобоя в объектах окружающей среды	13
1.1.2. Объемы накопления свинецсодержащего стекла.....	16
1.1.3. Экологическая техногенная нагрузка формируемая отходами стекла	17
1.2. Ресурсный потенциал и методы вторичного использования отходов стекла .	18
1.2.1. Использование отходов стекла, как вторичного инертного минерального материала.....	22
1.2.2. Ионообменные и вяжущие композиции на основе отходов стекла	25
1.2.3. Вяжущие композиции на основе дисперсного стекла	27
1.2.4. Синтез ячеистых материалов из дисперсного стекла	31
1.2.5. Процессы при высокотемпературной обработке отходов стекла.....	34
1.3. Специфичные свойства отходов стекла как основа для вторичного использования	45
1.4. Выводы по главе	49
Глава 2. Оценка экологической техногенной нагрузки, формируемой отходами стекла	51
2.1. Характеристики материалов и методики экспериментальных исследований.	54
2.2. Определение выщелачивания загрязняющих компонентов из натрий-кальциевого стекла	55
2.3. Определение выщелачивания загрязняющих компонентов из отходов свинецсодержащего стекла.....	62
2.4. Ущерб от складирования отходов стекла в окружающей среде.....	66
2.5. Выводы по главе 2.	66
Глава 3. Вяжущие композиции на основе отходов стекла	68
3.1. Вяжущие композиции на основе натрий-кальциевых стекол.....	68
3.2. Вяжущие свойства свинецсодержащих стекол	71
3.4. Выводы по главе	72

Глава 4. Термообработка композиционных материалов на основе дисперсного стекла	74
4.1. Термообработка ионно-модифицированного стекла	74
4.2. Термообработка материалов из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия.....	76
4.3. Термообработка материалов из дисперсного стекла, аморфного оксида кремния и гидроксида натрия.....	84
4.5. Управление газообразованием при окислении углерода парами воды	91
4.6. Выщелачивание из продуктов переработки отходов стекла	95
4.5. Выводы по главе	96
Глава 5. Технические средства и технология для ликвидации негативных природных и техногенных воздействий отходов стекла	98
5.1. Основные технологические операции применения отходов стекла, как вторичного материального ресурса	98
5.2. Утилизация вторичного ячеистого стеклокристаллического материала	98
5.3. Технологическая схема безотходной переработки отходов стекла.....	105
5.5. Выводы по главе	109
Заключение.....	110
Список литературы.....	112
Приложения.....	127

Введение

Актуальность темы исследования. Одной из основных задач геоэкологии является сохранение жизнеобеспечивающих ресурсов геосферных оболочек под влиянием антропогенных факторов, их охрана и рациональное использование. В настоящее время одним из перспективных направлений снижения негативных техногенных воздействий на окружающую среду и население при осуществлении строительной и хозяйственной деятельности является создание экологически благоприятных энергоресурсосберегающих технологий, в которых вместо первичных применяются вторичные сырьевые материалы, что позволяет снизить объемы размещения в окружающей среде не утилизируемых отходов и вовлечь их в ресурсный цикл, снизив при этом объемы использования первичных природных ресурсов. Отходы стекла, основную массу которых составляет стеклобой, являются одним из основных компонентов твердых коммунальных отходов (ТКО), некоторых видов промышленных отходов и электроники. Не утилизируемые отходы стекла, размещаемые в окружающей среде без проведения необходимых защитных мероприятий, вызывают загрязнение почв, поверхностных и подземных вод продуктами выщелачивания, выводят земли из хозяйственного оборота в результате засорения травмоопасными осколками стекла, что приводит к ограничению природопользования, сверхнормативному износу машин и механизмов в результате повреждения их подвижных частей и элементов. Стеклобой в незначительной степени используется вторично, а наиболее экологически опасное свинецсодержащее стекло вообще не подвергается вторичной переработке, традиционно не выделяется из общего потока стеклобоя, что затрудняет вовлечение в ресурсный цикл материального потенциала отходов стекла. Учитывая экологическую опасность для окружающей среды не утилизируемых отходов стекла, их вторичное использование с получением экологически безопасных строительных материалов по малоотходной технологии является **актуальной задачей.**

Тема диссертации соответствует паспорту специальности 25.00.36 – Геоэкология: пункт 5.16. «Технические средства, технологии и сооружения для локализации и ликвидации негативных природных и техногенных воздействий на

окружающую среду при осуществлении строительной и хозяйственной деятельности».

Степень разработанности темы При работе над диссертацией был проведён анализ научных, патентных и нормативных источников. Выявлено, что вопрос воздействия отходов стекла на окружающую среду изучен мало, а обоснование технических решений для минимизации негативного воздействия отходов стекла на окружающую среду не проводилось.

Цель диссертационной работы – предотвращение негативного техногенного воздействия на окружающую среду отходов стекла путем научного обоснования рационального использования стеклобоя, как вторичного ресурса с получением экологически безопасных целевых продуктов, конкурентоспособных по сравнению с аналогами, полученными из первичных материалов. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

1. Оценить экологическую техногенную нагрузку, формируемую отходами стекла при их размещении в окружающей среде и известные технологии, обеспечивающие снижение этой нагрузки.

2. Обосновать перспективные направления разработки экологически безопасных ресурсосберегающих технологий утилизации отходов стекла для минимизации воздействия на геосферные оболочки, с получением экологически безопасных строительных материалов с заданными целевыми показателями, как на этапе производства, так и на протяжении всего их жизненного цикла.

3. Выявить механизм и закономерности выщелачивания из отходов стекла компонентов, приводящих к загрязнению почв и водных объектов. Исследовать специфические свойства отходов стекла, как материала и оценить эти свойства с точки зрения ресурсного потенциала для научно обоснованного метода вторичного использования отходов стекла направленной переработкой в новые материалы.

4. Для ликвидации негативного воздействия стеклобоя на окружающую среду предложить технические решения и технологию вовлечения отходов стекла в ресурсный цикл с получением экологически безопасного строительного материала.

Научная новизна работы.

1. Установлены структура и масштабы экологической техногенной нагрузки, формируемой отходами стекла при размещении в окружающей среде. Выявлено,

что структура экологической нагрузки состоит из трех основных составляющих: выведении из хозяйственного оборота земель, занятых под складирование не утилизируемых остатков отходов стекла; загрязнения почв и водных объектов компонентами, выщелачиваемыми из отходов стекла; ограничением природопользования в результате засорения травмоопасными осколками стекла объектов окружающей среды.

2. Определены специфические ресурсные свойства стеклобоя, такие как выщелачиваемость в дисперсном состоянии и термопластичность, отличающие его от других отходов. Эмиссия ионов натрия из отходов натрий-кальциевого силикатного стекла при дисперсности стекла менее 0,04 мм достигает 0,5-0,7 мг Na^+ на грамм стекла. Показано, что силикатное свинецсодержащее стекло при дисперсности менее 0,063 мм в нейтральной среде выделяет 1,1 мг свинца (II) на грамм стекла, в щелочной среде до 7,5 мг свинца (II) на грамм стекла и 6,5 мг свинца (II) на грамм стекла в кислой среде. Доказано, что химической активности дисперсного стекла, выраженной в выщелачивании поверхности, достаточно для создания вяжущих композиций и их отверждения.

3. Впервые доказано, что вспенивающим агентом при получении ячеистого материала из отходов стекла в термопластичном состоянии могут быть пары воды. Установлен факт газовыделения в интервале 720-820°C. Экспериментально доказана возможность получения ячеистого материала из вторичных отходов стекла вместо первичного специального стекла. Выявлены условия получения ячеистого стеклокристаллического материала с кажущейся плотностью 160-500 кг/м³ и частичной кристаллизации материала. Впервые изучены физические свойства ячеистого стеклокристаллического материала, получаемого из несортového стеклобоя (кажущаяся плотность, прочность, теплопроводность) и установлено их соответствие требованиям, предъявляемым к строительным теплоизоляционным материалам, аналогичным пеностеклу.

4. Доказана возможность получения из отходов стекла экологически безопасного для геосферы материала, количество выщелачиваемых компонентов из которого находится ниже предела обнаружения. Получение ячеистого материала из отходов стекла позволяет исключить их размещение в окружающей среде и снизить применение первичных природных ресурсов.

Теоретическая и практическая значимость заключается в научном обосновании охраны ресурсов Земли от стеклобоя и рационального использования отходов стекла в качестве вторичных материальных ресурсов для нужд строительной отрасли:

- исследованы процессы образования и накопления отходов стекла, особенности формирования экологической техногенной нагрузки при их размещении в окружающей среде, выявлен комплексный характер ущерба от размещения стеклобоя в окружающей среде;

- определен ущерб от размещения не утилизируемых отходов стекла, который составляет при расчете по стандартной методике для натрий-кальциевого стекла 5200 рублей на тонну, для свинецсодержащего стекла размер ущерба составляет 7800 рублей на тонну;

- разработана технология вяжущих композиций на основе тонкодисперсных отходов стекла различных видов и щелочно-силикатного вяжущего, позволяющая получать материалы с прочностью на сжатие до 80-90 МПа, применимые для производства бетонов или ячеистых материалов после термообработки;

- предложены технические решения и найдены составы для направленного изменения вяжущих композиций на основе тонкодисперсных отходов стекла для получения ячеистых материалов с плотностью от 180 кг/м³ до 550 кг/м³ термообработкой при 720-850°C;

- разработана технология производства ячеистых стеклокристаллических изделий из вторичного сырья - отходов стекла, без использования серосодержащих компонентов, характерных для производства из первичного сырья аналогичного материала – пеностекла, по известным технологиям;

- предложены технические решения рециклинга полученного ячеистого стеклокристаллического материала в производстве строительных теплоизоляционных изделий;

- по результатам работы получено четыре патента РФ, два из которых положены в основу проектируемых производств;

- результаты работы используются в учебном процессе по направлению «техносферная безопасность» на кафедре «Охрана окружающей среды» ПНИПУ;

- разработаны Технические условия – «Ячеистая стеклокерамика и изделия из

нее «ТеплоStek» ТУ 5752-001-13572436-2014 от 05.02.2014 г. утвержденные ООО «ТеплоСтек». Проведена промышленная апробация разработанных предложений по производству из отходов стекла ячеистых стеклокристаллических блоков. Выпущена опытная партия ячеистых стеклокристаллических блоков;

- экономический эффект от использования материала при строительстве пилотного объекта - индивидуального жилого дома, составил 7200 рублей на кубометр материала или суммарно 468 тысяч рублей.

Методология и методы исследования базируются на обобщении, сравнении, эксперименте и экологической оценке по жизненному циклу отрицательных воздействий техногенных отходов стекла. Используются стандартные методики исследований физико-механических свойств материалов, метод математического планирования эксперимента и обработки его результатов, методы рентгенофазового, микроструктурного и химического анализов, также метод экологической оценки отрицательных воздействий разработанных изделий по жизненному циклу.

Положения, выносимые на защиту.

1. Выявленные закономерности формирования, структура и масштабы техногенной нагрузки, оценка и геоэкологическое обоснование ущерба от размещения отходов стекла в объектах окружающей среды и научно обоснованные методы предотвращения негативного воздействия стеклобоя на геосферу путем переработки в экологически безопасный материал с возможностью его рециклинга.

2. Результаты исследований выщелачивания, как ионного обмена с поверхности стекол, и возможность применения этого эффекта для создания вяжущих композиций при формировании новых композиционных материалов.

3. Результаты термического поведения композиционных материалов на основе отходов стекла, процессов газообразования при термообработке и оптимальные составы и режимы получения ячеистых стеклокристаллических материалов из отходов стекла.

4. Научное обоснование получения строительного теплоизоляционного материала на основе отходов стекла, как вторичного ресурса, без использования первичных материалов и серосодержащих газообразователей с возможным применением рециклинга получаемого продукта

5. Результаты опытного внедрения предложенной технологии изготовления экологически безопасного строительного ячеистого стеклокристаллического материала на основе отходов стекла и выявленных технического, экологического и экономического эффектов от применения тонкодисперсных отходов стекла в производстве этого материала.

Обеспечение достоверности полученных результатов обеспечивается применением современных методов исследований и анализа, результатами экспериментов, выполненных по общепринятым методикам. При получении новых данных и испытаниях новых составов использовалось необходимое число измерений, обеспечивающих получение результатов с доверительной вероятностью 0,95.

Апробация результатов. Основные результаты работы изложены на российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика», С.-Петербург, 2013; Международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова «Наукоемкие технологии и инновации», Белгород, 2014, International Conference on Applied Chemistry, Houston, USA, 2016. Результаты работы были отмечены дипломом и золотой медалью за первое место в конкурсе «Инновационный потенциал России» 11 Московского Международного Салона промышленной собственности «Архимед» в 2008 году.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 12 работ, из которых 2 статьи в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных изданий и 3 статьи в журналах, индексируемых в международных реферативных базах CA, Scopus, Springer, WoS; получено 3 патента на полезную модель и 1 патент на изобретение РФ.

Глава 1. Экологическая техногенная нагрузка формируемая отходами стекла и ресурсный потенциал стеклобоя

1.1. Стеклобой как компонент твердых отходов городского хозяйства

Анализ ресурсного потенциала отходов потребления и производства позволяет сделать вывод о том, что основная масса отходов стекла входит в состав твердых коммунальных отходов (ТКО) и в меньшей мере в строительные отходы, образующиеся при строительстве, ремонте и сносе гражданских и промышленных объектов, а также в небольших количествах в отходах отдельных производств в виде остатков сырья, бракованных и невостребованных продуктов.

На современном этапе развития основными задачами систем управления обращением с отходами является разработка принципов и практических мер, направленных на охрану живой природы и снижение влияния антропогенных факторов до приемлемого уровня путем максимального возврата в ресурсный цикл заложенного в отходах материального и энергетического потенциала экономически доступными и экологически безопасными методами и минимизация размещения в окружающей среде не утилизируемых остатков отходов [1, 2].

Решение этих задач применительно к обращению с отходами стекла затруднено тем, что современные ТКО представляют собой смешанные отходы в виде гетерогенной смеси сложного морфологического состава (черные и цветные металлы, макулатуросодержащие и текстильные компоненты, стеклобой, пластмасса, пищевые отходы, камни, кости, кожа, резина, дерево, уличный смет и пр.). Управление их вторичным использованием требует оценки технической возможности, экономической доступности и экологически безопасного использования ресурсного потенциала каждого компонента ТКО [3].

В то время, как органические отходы могут быть переработаны в ценное органическое удобрение в виде компоста, включая высокоавтоматизированные и ускоренные технологии [4], стекло, особенно в дисперсном состоянии, попадая в такой продукт существенно снижает его привлекательность вследствие сохранения в неизменном виде.

Выделение из ТКО отходов стекла для последующей переработки и утилизации путем первичной сортировки в местах образования ТКО при

раздельном или неполном раздельном сборе, а также после сортировки (ручной и механизированной) на мусоросортировочных предприятиях трудоемко и экономически мало рентабельно. Получаемое стекло представляет собой смесь различных сортов стекла и не может быть использовано вторично в стекольной промышленности – одном из основных потенциально возможных потребителей стеклобоя.

Само по себе выделение потока стеклобоя при разделении твердых коммунальных отходов представляет собой сложную задачу по нескольким причинам [5]. Во-первых, мелкий стеклобой плохо отделяется от других компонентов, вследствие невысокой плотности, что осложняется интенсивным дополнительным измельчением материала в процессе перемещения и обработки. Во-вторых, вследствие высокой прочности и травмоопасности стекла высока вероятность повреждения механизмов и травмирования персонала. Наконец, в-третьих, невысокая стоимость вторичного стекла делает процесс его извлечения низкорентабельным.

Кроме того, отсортированное стекло для использования в стекольной промышленности нуждается в более глубокой переработке, подразумевающей разделение по цветовому составу. Существующие системы сортировки как ручная, так и автоматическая малоэффективны, недостаточно полно разделяют по цветовым характеристикам особенно мелкофракционный стеклобой. Дополнительные осложнения связаны с климатическими условиями России, где в течение зимнего периода требуется разогрев сортируемых отходов до размораживания. При использовании дорогостоящего процесса цветового фракционирования себестоимость полученных фракций оказывается выше, чем стоимость первичного стекла, а логистические затраты, связанные с транспортировкой до стекольных заводов делают процесс получения различных сортов стекла из отходов нерентабельным.

Поэтому при поиске наиболее приемлемых технологических решений по вторичному использованию стеклобоя, как и при переработке других видов отходов, следует исходить из таких решений, которые позволяют оптимизировать экологический, экономический и социальный эффект [6]. Только вторичная

переработка отходов может обеспечить устойчивое развитие и конституционное право граждан на благоприятную окружающую среду [7].

Именно вторичное использование стекла в качестве сырья для производства строительных материалов позволяет комплексно решать проблему устойчивого развития городского хозяйства [8]. При этом экономические аспекты вторичного использования отходов стекла приобретают первоочередное значение [9].

Рассмотрим количество образующихся отходов стекла городского хозяйства. Для многих стран количество стекла в общем объеме ТКО является существенным и приведено в таблице 1.1.

Таблица 1.1.

Доля компонентов твердых коммунальных отходов в некоторых странах по данным [10]

Виды материалов	США	Европа	Корея	Россия
Стекло	5,5%	2,8%	5%	3%
Бумага	38,1%	33,5%	27%	35%
Пищевые и органические отходы	10,9%	34,7%	23%	40%
Металлы	7,8%	5,3%	9%	4%
Пластик	10,5%	11,6%	7%	6%
Дерево	5,3%	2,1%	4%	2%
Текстиль, резина, кожа	6,6%	5,4%	3%	1%
Прочее	15,3%	4,6%	22%	9%

При этом массовая доля стекла в твердых коммунальных отходах может существенно варьироваться в России для различных территорий и изменяться со временем [11].

Обычно вторичное использование отходов стекла происходит в виде замены в сырье каких-либо природных или искусственных материалов при производстве абразивов, керамических материалов, заменителей природного щебня. Характерной особенностью такого применения вторичного стекла является невысокая добавленная стоимость продуктов и низкая эффективность. Поэтому вторичное

использование отходов стекла оказывается неэффективным и экономически нецелесообразным.

Отходы стекла можно рассматривать как сырье для производства строительных материалов, но предлагаемые методы использования не всегда рациональны и обычно не используют весь ресурсный потенциал материала [12].

В связи с изложенным, практически единственным вариантом утилизации несортowego стеклобоя, получаемого при классификации ТКО, является его размещение на полигонах.

Поэтому более детально рассмотрим динамику образования стеклобоя как не утилизируемого компонента твердых коммунальных отходов и возникновение на его основе экологической техногенной нагрузки.

1.1.1. Накопление стеклобоя в объектах окружающей среды

Количество отходов стекла для западноевропейских стран оценивается в миллионы тонн ежегодно. В таблице 1.2 приведены количества образовавшихся отходов стекла в 2001 году и доля его вторичной переработки по данным [13]. Таким образом, только в 2001 году в странах ЕС по данным было вывезено на полигоны твердых коммунальных отходов не менее 6 млн. тонн отходов стекла.

Для рассмотрения процессов образования и вторичного использования стеклобоя возьмем в качестве примера Германию [14]. Количество производимого стекла установилось в пределах в 3,4-3,6 млн. тонн. Уровень вторичной переработки стекла составлял примерно 2,7-2,8 млн. тонн ежегодно. Поэтому около 700-800 тыс. тонн отходов стекла не перерабатывались и складировались на полигонах ТКО или в окружающей среде, что соответствовало примерно 20% от всего ежегодного объема произведенного стекла.

Такая картина типична для промышленно развитых стран. В качестве примера в работе [15] представлен обзор о накоплении и вторичном использовании отходов стекла в США. В стране только в 1995 году образовалось 12,9 миллионов тонн отходов стекла, что соответствует примерно 6 масс.% муниципальных ТКО, причем не более 27% стеклобоя используются повторно.

Таблица 1.2

Объемы сбора и переработки стеклобоя в европейских странах по данным [5]

Страна	Собрано вторичного стекла, тыс. тонн	Доля собранного стекла, подвергнутого вторичному использованию, %
Швейцария	294	92
Нидерланды	400	78
Австрия	200	83
Швеция	144	84
Норвегия	44	88
Германия	2666	87
Финляндия	46	91
Дания	120	65
Франция	1950	55
Бельгия	279	88
Португалия	122	34
Италия	1100	55
Ирландия	46	40
Испания	5706	33
Великобритания	736	34
Греция	44	27
Турция	73	24

В тех случаях, когда есть возможность, преимущественно благодаря государственным муниципальным и волонтерским программам, организовать централизованный сбор и утилизацию отходов стекла, доля его вторичной переработки увеличивается. Например, в 2000 году в Нью-Йорке, где есть возможность централизовать процессы сбора и сортировки ТКО, вторично использовано примерно половина от всего выделенного из ТКО стекла, что составляет примерно 150 тысяч тонн стекла, что составляет немногим менее половины от всего собранного стекла. Централизованный процесс сбора и

сортировки стеклобоя позволил даже определить доли различных видов стекла по цвету, 62% из всего объема стекла составляло прозрачное, 19% зеленое, 14% коричневое и 5% составляли другие цвета.

Таким образом, суммарное количество отходов стекла образующихся в промышленных странах соответствует от 10 до 75% от всего произведенного стекла. Для России доля отходов стекла, не используемого вторично, существенно выше, а для некоторых регионов приближается к 100%.

В пересчете на одного жителя показатель ежегодного не утилизируемого стекла составляет величину для Германии 9 кг/год, для Нью-Йорка – 19 кг/год на каждого человека. При этом количество вторично используемых отходов стекла на каждого жителя в этих случаях составляет для Германии на человека в год 9 кг и для Нью-Йорка 34 кг.

В России доля стекла составляет для различных регионах от 3 до 8 % от массы всех твердых коммунальных отходов [16]. В России отходы стекла преимущественно даже не сортируются, а поступают на полигоны твердых коммунальных отходов. По данным [17] только в Московской области ежегодное поступление ТКО на полигоны составляет 13 млн. тонн. Доля стеклобоя в этом потоке составляет примерно 8%, что соответствует 1,04 млн. тонн. В среднем по России ежегодное количество образующихся отходов составляет на человека примерно 400-700 кг, тогда суммарно для населения в 140 млн человек, количество образующегося стеклобоя в год составляет 8,4-14 миллиона тонн. Помимо выведения из оборота земель под полигоны ТКО, поверхность стекла выщелачивается водой и при этом в водные объекты попадают химические соединения.

Таким образом, основными параметрами, влияющими на экологическую техногенную нагрузку производимую отходами стекла являются выведение земель из хозяйственного оборота под полигоны ТКО и выщелачивание химических соединений с поверхности стекла. При этом, если первый параметр связан с количественными характеристиками образующихся отходов стекла, то второй может существенно различаться для различных видов стекол. Если натрий-кальциевые силикатные стекла составляют основную массу отходов стекла и выщелачиваемые из них компоненты обладают невысокой токсичностью, то

свинцосодержащие стекла несомненно составляют меньшую долю в общем объеме потоков отходов стекла, но соединения свинца (II), которые могут выщелачиваться из них представляют потенциально повышенную опасность для окружающей среды.

1.1.2. Объемы накопления свинцосодержащего стекла

Свинец и его соединения, попадающие в почву из выбросов, сбросов, отходов относятся к первому классу опасности в соответствии с ГОСТ 17.5.3.04-83 «Охрана природы. Земли. Общие требования к рекультивации земель». Соединения свинца трудно выводятся из организма человека и обладают эффектом биоаккумуляции. Так авторами [18] установлено наличие повышенного содержания свинца в крови детей Гусь Хрустального Владимирской области и Подольска Московской области. Негативное воздействие свинца, как микроэлемента, отмечено у непрофессионального городского населения, что может быть объяснено способностью соединений свинца мигрировать в водных средах.

Если в Подольске первоначальным источником свинца может являться предприятия по производству аккумуляторов или, что менее вероятно, производство кабельной продукции или оборудования для АЭС, то в Гусь Хрустальном таким источником может быть только производство свинцосодержащего стекла – хрусталя. Однако хрустальные стекла, используемые в художественном промысле, составляют ничтожную долю от объема всего свинцосодержащего стекла, основное количество которого использовалось до недавнего времени при производстве электроннолучевых трубок. При этом количество свинца в пересчете на оксид свинца (II) в таком стекле обычно достигает до 30-35 мас.%. В настоящее время оборудование электролампового поколения выходит из употребления, но не существует надежного способа утилизации ряда компонентов, прежде всего электроннолучевых трубок, содержащих свинец. В работе [19] отмечается, что рециркуляция отслуживших электроннолучевых трубок от телевизоров и мониторов компьютеров является все еще нерешенной проблемой. В Западной Европе на время написания вышеупомянутой статьи количество вторичного стекла, выходящего из оборота с электроннолучевыми трубками, оценивалось примерно в 300 тысяч тонн в год и приблизительно 99 %

этого материала подлежало захоронению на полигонах ТКО, прежде всего из-за отсутствия надежной технологии вторичного использования.

Количество технических решений данной проблемы весьма ограничено [20, 21] и все они так или иначе предполагают разделение электроннолучевой трубки на части, что представляется нереальным при существующих объемах данного вида отходов и практике разрушения большого количества стеклянных изделий при транспортировке на утилизацию. Кроме того, продукт, получаемый при утилизации, должен иметь потенциальный рынок использования сопоставимый с выводимым из оборота отходом, а это, как уже отмечалось выше, сотни тысяч тонн ежегодно.

Несмотря на сокращение и даже практически полный вывод из оборота электронных приборов, содержащих электронно-лучевые трубки, проблему свинецсодержащего стекла нельзя считать разрешенной. Практически все объемы такого стекла складированы на полигонах твердых коммунальных отходов и не существует технологий, способных переработать такие отходы в востребованный продукт.

Таким образом, стеклобой, особенно свинецсодержащий, оказывает негативное воздействие на биогеоценоз и не может быть переработан вследствие малой химической активности и отличий в свойствах стекол различных сортов. Это определяет необходимость поиска и разработки методов, основанных на общих свойствах различных стекол и поиск путей производства из несортového стеклобоя востребованных на рынке продуктов с высокой добавленной стоимостью и конкурентоспособностью с аналогами, полученными из первичных материалов.

1.1.3. Экологическая техногенная нагрузка формируемая отходами стекла

Экологическая опасность отходов стекла имеет несколько составляющих. Прежде всего, отходы стекла, попадая в окружающую среду способны оказывать травматологическое воздействие на любые живые организмы, включая человека. Однако специфический и неконтролируемый характер этой опасности в настоящий момент не может быть оценен даже приблизительно. Кроме того, попадая в окружающую среду отходы стекла подвергаются выщелачиванию водой атмосферных осадков. Вымываемые ионы могут попадать в грунтовые воды и

негативно воздействовать на окружающую среду. Так из натрий-кальциевого стекла возможно вымывание ионов натрия и кальция, а из свинецсодержащего стекла – соединений свинца (II). В последнем случае проблема осложняется тем, что не существует надежной технологии вторичного использования свинецсодержащего стекла, а попадая на полигоны отходов соединений свинца (II) вымываются из стекла электроннолучевых трубок, где свинец (II) содержится в значительных количествах, и попадают в грунтовые воды [22].

Наконец, вторичное использование отходов стекла позволяет снижать эмиссию оксида углерода (IV), вследствие замены специально сваренного стекла или снижения температуры обработки материалов при использовании отходов стекла, как плавня [23].

Поэтому можно оценить экологическую опасность отходов стекла с двух сторон. Во-первых, складирование отходов стекла на полигонах твердых коммунальных отходов и несанкционированное размещение в окружающей среде может приводить к загрязнению грунтовых вод выщелачиваемыми компонентами. Во-вторых, вторичное использование отходов стекла в технологических процессах использующих первичное стекло позволяет предотвратить эмиссию диоксида углерода, связанную с производством этого первичного стекла. Решением этих задач может быть использование отходов стекла в технологии производства востребованного продукта, но такая технология должна опираться на специфические свойства отходов стекла, позволяющие наиболее полно раскрыть их ресурсный потенциал.

1.2. Ресурсный потенциал и методы вторичного использования отходов стекла

В настоящее время ресурсный потенциал отходов стекла, как компонента ТКО, используется весьма ограничено. Вторичное применение отходов стекла зависит от ряда факторов. Прежде всего, оно характеризуется уровнем существующих технологий и, кроме того, экологической ситуацией на конкретной территории и деятельностью промышленных предприятий, имеющих технологии, позволяющие перерабатывать отходы стекла.

В большинстве развитых стран существует система раздельного сбора мусора. В частности, обычно присутствует в пунктах приема коммунальных и промышленных отходов контейнер, специально предназначенный для стекла.

Некоторые муниципалитеты в Западной Европе практикуют даже использование нескольких контейнеров для различного по цветности стекла. Без сомнений, такие мероприятия по специальному сбору стекла позволяют значительно упростить его сортировку и вторичное использование. Однако даже в идеальном случае часть стекла попадает на первичную переработку в виде боя и смеси сортов. При этом куски стекла могут сильно различаться по размеру.

Так в исследовании [24] показаны результаты распределения кусков боя стекла по линейным размерам. Объектом исследования является стеклобой, выделенный из городских ТКО. Результаты показаны на рис. 1.1. Из приведенных данных следует, что почти четвертая часть отходов стекла представляет собой куски менее 5 мм.

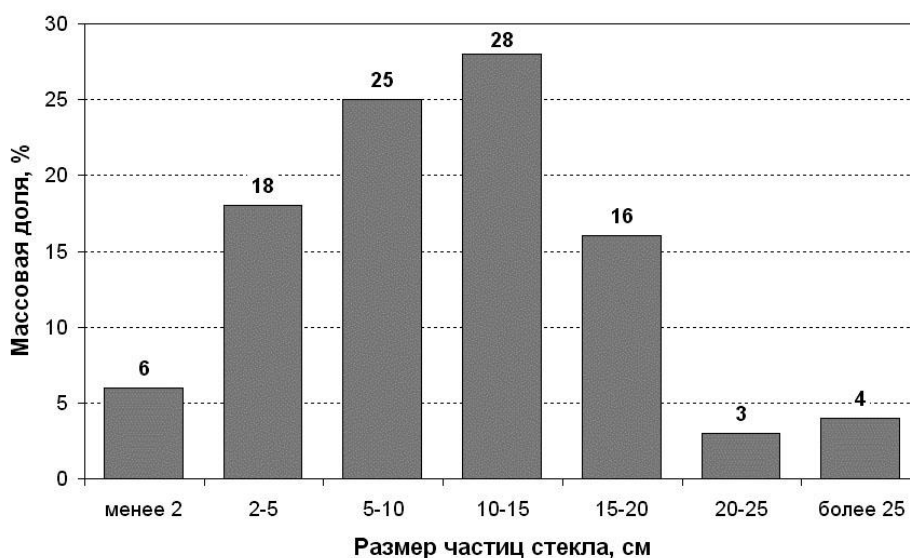


Рис.1.1. Фракционный состав стеклобоя по данным Трухина Ю.М. [22]

Поэтому сортировка является необходимой технологической операцией перед вторичным использованием коммунальных отходов стекла. Выполнение этого трудоемкого процесса возможно как вручную, так и при использовании оптико-механического оборудования [25]. Однако даже применение эффективных

процессов сортировки не позволяет добиться высокой однородности получаемого стекла.

Существующее оборудование позволяет сортировать поток стеклобоя на три части в зависимости от трех основных цветов стеклобоя. Нетрудно подсчитать, что даже при невысокой производительности такого сепаратора всего в тонну в час, если размер частиц стекла становится менее 5 мм, то количество операций распознавания в секунду становится более тысячи. В этом случае компьютерная часть задачи по анализу цветности и распознаванию типа стекла может быть решена без особых проблем, но механическая составляющая, заключающаяся в отделении распознанной частицы в нужный поток, находится практически на пределе быстродействия существующего оборудования. Кроме того, возникает серьезный вопрос об экономической целесообразности такого разделения. Поэтому в любом бытовом и промышленном стеклобое всегда есть определенная доля материала, разделение которого по сортам невозможно и нецелесообразно вследствие малого размера фракции.

В связи с чем, проблема возникновения несортного стеклобоя не является просто организационной. Конечно, при высоком уровне организации раздельного сбора коммунальных и промышленных отходов доля несортного стеклобоя будет меньше, при низком уровне или полном его отсутствии – больше, но всегда существует несортной стеклобой, который не может быть использован в существующих технологиях стекловарения. В настоящее время именно такой несортной стеклобой накапливается в окружающей среде в количествах миллионов тонн ежегодно только в Европе, и не существует универсальной технологии его переработки. Тем не менее, работы в данном направлении ведутся.

Основной проблемой существующих технологий вторичного использования отходов стекла является непостоянство фракционного и химического составов. Кроме того, практически любые отходы стекла содержат примеси, например, алюминиевую фольгу или бумагу тарное стекло и элементы мастик и уплотнителей оконное стекло. Эти обстоятельства осложняют создание универсальной технологии.

В связи с указанными ограничениями на использование несортных отходов стекла в универсальной технологии и ограниченным применением стекла в

существующих вариантах, наметилась тенденция к стабилизации на постоянном уровне доли вторично используемых отходов стекла.

Различные технологические решения по переработке отходов стекла [26] возможно разделить на четыре группы, отличающиеся по основным физико-механическим характеристикам, а именно по дисперсному состоянию и свойствах стекла при повышенных температурах [27]. Такая классификация представлена в таблице 1.3.

Таблица 1.3.

Основные направления вторичного использования отходов стекла

Применение	Используемые свойства стекла как материала	Заменяемое вещество в продукте
Подстилающая основа для дорожного полотна (основа для дорог, дренажей в земле, закладки)	Кусковое стекло, частицы более 0,5–1 мм. Высокая прочность, хорошая адгезия к силикатным материалам, высокие декоративные свойства	Щебень
Декоративный элемент		Щебень, гравий
Кусковой наполнитель в бетоне		Щебень, гравий.
Стекло-асфальт		Щебень
Абразивный элемент	Грубодисперсный порошок, частицы от 0,05–0,1 до 0,5–1,0 мм. Высокая прочность на истирание, высокая химическая инертность	Кварцевый песок, корунд, абразивные частицы металлов, оксидная и металлическая дробь, шлаки
Фрикционный материал для спичек и боеприпасов		Кварцевый песок, абразивные частицы
Фильтрационная среда		Кварцевый песок и антрацит
Добавка в литейном деле для форм		Высококачественный кварцевый песок

Применение	Используемые свойства стекла как материала	Заменяемое вещество в продукте
Заполнитель в краске и пластмассе	Средне и мелкодисперсный порошок, частицы менее 0,1 мм. Активные свойства поверхности, вяжущие свойства	Глина, карбонаты
Абсорбент и катион-обменный материал		Природная глина и цеолиты Летучая зола – гидрат кремнекислого кальция
Добавка в клинкер до и после обжига		Частичная замена портландцемента и пуццолана
Добавка в цемент		Частичная или полная замена цемента
Связующий компонент в керамике и кирпиче	Пиропластичные свойства стекла выше 680–850°C	Минеральные связующие, такие как глина
Декоративные и отделочные материалы термического получения		Шлаки и плавкие силикаты
Теплоизоляционные материалы волокнистого или ячеистого строения		Шлаки и плавкие силикаты

Рассмотрим подробнее существующие методы вторичного использования отходов стекла в соответствии с предлагаемой выше классификацией.

1.2.1. Использование отходов стекла, как вторичного инертного минерального материала

Стекло обладает высокой прочностью и инертностью, что позволяет использовать его как материал, замещающий более дорогие аналоги в виде заполнителя в бетонах, дренажах и других системах.

Так известно применение стеклосырья как подстилающей, дренажной, основы, например, в качестве слоя в дорожных одеждах или дренажного материала при отведении вод [28]. В этом случае стеклосырьем замещает по функциональному

назначению другой инертный материал такой же фракции, например, гранитный щебень. В пользу такого технического решения говорит близкая к гранитному щебню стоимость материала, устойчивость к высоким нагрузкам и дренажные свойства. Против этого решения выступает влияние прочностных характеристик от состава стеклобоя и наличие на рынке более дешевых материалов с аналогичными характеристиками.

Кроме дренажного назначения, указанная фракция стеклобоя может применяться как заполнитель в асфальтобетоне с получением так называемого стеклоасфальта. В этом случае замена щебня на стеклобой может привести к экономии средств за счет снижения стоимости заполнителя. Кроме того, стоит отметить возможность лучшей отражающей способностью такого дорожного полотна и незначительным снижением его массы вследствие более низкой плотности стекла в сравнении с гранитным заполнителем. Однако интенсивное использование стеклоасфальта может приводить к истиранию поверхности и повреждению шин автотранспорта, а в некоторых случаях усиленное отражение света от поверхности дорожного полотна ухудшает видимость.

Близким по функциональному назначению отходов стекла является их использование для производства элементов мощения [29].

Использование стекла в облицовочных конструкциях в случае использования его декоративных свойств вместо природных щебня и гравия, приводит к получению новых цветовых характеристик конструкций при сохранении прочности и невысокой стоимости. Однако необходимы дополнительные затраты на удаление органических и неорганических примесей и возникает проблема травматизма от готовых изделий.

Применение стекла как заполнителя в бетоне позволяет полностью или частично заменить гравий или щебень, а иногда портландцемент и пуццолановые добавки [30]. Положительными сторонами этого технического решения является невысокая стоимость стеклобоя и широкая цветовая гамма, но отрицательной стороной является возможность возникновения щелочно-силикатного взаимодействия [31], что, в свою очередь, может привести к снижению прочности и разрушению готовых изделий.

Ко второй группе методов переработки отходов стекла следует отнести вторичное использование грубодисперсной фракции стеклобоя с размерами от $0,05 \div 0,1$ до $0,5 \div 1,0$ мм. Такой порошок характеризуется высокой устойчивостью к истиранию и химической устойчивостью.

Наиболее простым способом вторичного применения такого материала является использование его абразивных свойств. В этом случае происходит замена таких типичных абразивов, как кварцевый песок, металлическая дробь, порошки гранита, металлургических шлаков и оксидов, например оксида хрома (III) или алюминия. В сравнении с вышеупомянутыми материалами стеклобой конкурентен по стоимости и высокую эффективность вследствие наличия острых и прочных граней частиц. Кроме того стекло, как материал, обладает химической безопасностью, так как не содержит кристаллов α -кварца и ионов тяжелых металлов.

К этой же группе методов следует отнести широкое применение порошка стекла как фрикционного материала при производстве спичек и боеприпасов, где стекло используется бесконкурентно уже более столетия.

Наконец, тонкие порошки стекла, как инертные добавки, используются в качестве заполнителей в красках и пластиках, что позволяет в ряде случаев заменить тонкодисперсные порошки глин, оксидов и карбонатов при получении качественных продуктов. Однако недостатком такого метода вторичного использования стекла следует признать необходимость тонкого измельчения стекла, что резко повышает стоимость тонкого порошка стекла в сравнении с коммунальным стеклобоем.

Применение всех вышеупомянутых методов вторичного использования отходов стекла основано на таких свойствах стекла, как высокая прочность и химическая инертность, но последнее из этих свойств уже не проявляется при высокой дисперсности частиц, то есть при высокой удельной поверхности, когда начинают проявляться такие свойства, как ионообменная способность и вяжущие свойства. С другой стороны, ионообменные свойства стекла лежат в основе выщелачивания компонентов в водных средах, определяя загрязнение грунтовых вод при попадании отходов стекла в окружающую среду. Поэтому выщелачивание стекла можно одновременно рассматривать, как неотъемлемое и специфичное

свойство ресурсного потенциала отходов стекла, потенциально пригодное для создания на его основе технологий переработки отходов стекла. В связи с тем, что ионообменные свойства, как и выщелачивание, начинают активно проявляться при высокой дисперсности стекла, то этой характеристике ресурсного потенциала отходов стекла уделяется недостаточно внимания в современных исследованиях вторичного использования стеклобоя. Тем не менее, ионообменные свойства дисперсного стекла известны и следует рассмотреть их и систематизировать применительно к отходам стекла.

1.2.2. Ионообменные и вяжущие композиции на основе отходов стекла

Третья группа технических решений предполагает переработку мелкодисперсного стекла с размерами частиц ниже 0,1 мм. В этом случае при снижении размеров частиц ниже 50÷70 мкм существенную роль играют свойства поверхности, в частности ионообменные, и такой тонкий порошок имеет вяжущие свойства.

Наличие ионообменных свойств у поверхности силикатных стекол прямо следует из их химического строения, фактически силикатные стекла представляют собой полисиликаты и, как и любые соли слабой кислоты должны подвергаться гидролизу. Ионообменный процесс является на практике единственной химической реакцией стекла, протекающей при обычной температуре и внешне проявляется в факте выщелачивания поверхности стекла. Очевидно, что рост дисперсности стекла делает этот процесс более заметным, поэтому практическое применение находит для порошков с размером частиц менее 100-200 мкм.

Поэтому встречаются разнообразные варианты применения этого свойства для утилизации отходов стекла с получением востребованных продуктов. Прикладной целью ионного обмена может быть как извлечение из растворов необходимых ионов, так и получение материалов с заданными свойствами поверхности.

Наиболее очевидным вариантом использования стекла для очистки воды может быть использование дисперсного стекла в системах ионной водоочистки и фильтрации [32]. Дополнительным стимулом к использованию стекла в этих целях служит невысокая цена стеклобоя и противостояние материала росту на его поверхности бактериальных слоев. Вследствие обратимости ионообменного

процесса, порошок стекла может быть многократно использован для ионной очистки воды от посторонних ионов [33].

Ионообменная активность дисперсного стекла предполагает возможность использования такого порошка, как адсорбента для тонкослойной хроматографии [34]. Для создания пластинок тонкослойной хроматографии тонкий порошок стекла спекали при 650°C в течение трех часов.

В случае фиксации посторонних ионов на поверхности стекла могут быть получены различные функциональные материалы. Так ионный обмен может быть основой для получения металлосиликатных материалов которые имеют значительный потенциал в промышленности. Полученные авторами статьи [35] материалы, путем использования отходов зеленого тарного стекла для создания металлосиликатных минералов, использовались в качестве гетерогенных катализаторов для промышленных значимых органических реакций. В качестве целевых продуктов были получены минералы тоберморит ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), метасиликат лития (Li_2SiO_3) и гидросанкринит ($\text{Na}_6\text{Ca}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Минералы были синтезированы путём гидротермической обработки отходов зелёного стеклобоя в щелочных средах при 125°C в течение 14 дней. Продукты реакции были охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа порошков, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и сканирующей электронной микроскопии. Тоберморит, рентгенофазово чистый, был приготовлен из смеси стекла и извести в растворе гидроксида натрия. Из стекла в растворе гидроксида лития синтезирован метасиликат лития содержащей незначительную долю портландита и кальцита. Из стекла в растворе гидроксидов натрия и алюминия был получен смешанный продукт гидросанкринита с небольшими примесями тоберамарита и гидрогранета. Было установлено, что все три металлосиликатных продукта являются эффективными катализаторами для синтеза органических соединений.

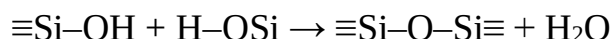
Анализ существующей литературы позволяет заключить, что даже при комнатных температурах стекло обладает химической активностью, заключающейся в наличии ионообменных свойств поверхности. Замена катионов поверхности на различные ионы приводит к появлению у дисперсного стекла дополнительных свойств, что может быть положено в основу технологии

переработки отходов стекла. Наиболее очевидным путем практического применения ионообменных свойств поверхности стекла может быть создание вяжущих композиций из дисперсного стекла.

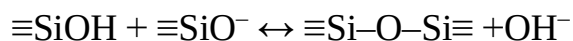
1.2.3. Вяжущие композиции на основе дисперсного стекла

Дисперсное стекло рассматривается различными исследователями как самостоятельная основа для вяжущего материала или как добавка к другим вяжущим материалам дополняя или усиливая их свойства.

Наибольший интерес представляют композиции с жидким стеклом, которое является основой для создания разнообразных вяжущих композиций. Считается, что в основе разнообразных форм растворимых силикатов лежит ортокремниевая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$ в виде аморфного гидратированного оксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Ортокремниевая кислота может давать бесконечное множество производных соединений вследствие склонности к полимеризации за счет образования силоксановых связей [36]:



Полимеризация силикатов в растворе приводит к образованию золя, а затем и геля. Процесс полимеризации в этом случае описывается:



Наличие в системе брэнстедовской кислоты смещает равновесие вправо вследствие связывания гидроксо-групп, что приводит к образованию геля, дальнейшему отверждению композиции и получению материала с высокими структурно-механическими свойствами особенно при наличии заполнителя в жидком стекле.

Следует отметить, что жидкое стекло, особенно с силикатным модулем ниже 3,5-3,7 имеет высокую адгезию к поверхности стекла и силикатной керамики, что позволяет получать прочные композиционные материалы на основе жидкого стекла и порошков таких материалов. Кроме того стекло само способно участвовать в процессе ионного обмена с раствором, поставляя в раствор не только катионы щелочных металлов, но и ионы кремниевой кислоты.

При глубоком диспергировании стекла материал уже нельзя рассматривать, как химически однородный. Вымывание с поверхности щелочных компонентов

приводит к увеличению растворимости оксида кремния и образованию частиц золя кремнезема размером $20 \div 35$ нм. Система становится сложным композиционным материалом и может обладать вяжущими свойствами при определенных условиях [37]. Натрий-кальциевое силикатное стекло представляет собой смешанный безводный силикат и поэтому не может непосредственно, без дополнительной обработки быть вяжущим, как щелочно-силикатные композиции. Но имеется возможность получать вяжущие при переработке стеклобоя [38].

Вопросы получения вяжущих композиций из стеклобоя рассмотрены в работах Зайцевой Е.И. [39, 40]. Автор показывает, что молотое стекло в естественных условиях, как и при пропаривании, вяжущих свойств не проявляет. Повышение растворимости кремнезема в присутствии щелочей при повышенных температурах объясняют, помимо каталитического действия щелочей, образованием легко растворимых щелочных силикатов, дополнительно переводящих SiO_2 в раствор, в результате чего образуется жидкое стекло. В воде жидкое стекло подвергается гидролизу с образованием ортокремниевой кислоты:

Предложенное обоснование механизма вяжущих свойств дисперсного стекла легло в основу получения по безотходной технологии монолитных и пористых бетонов, строительных растворов для штукатурки, звуко- и теплоизоляционных материалов гранулированного типа с использованием в качестве сырья отходов стекла и жидкого стекла.

Таким образом, можно предположить, что при определенных условиях суспензия дисперсного натрий-кальциевого силикатного стекла может обладать вяжущими свойствами. Необходимыми условиями для этого являются щелочная среда на первом этапе процесса, чтобы вызвать растворение аморфного кремнезема стекла и дополнительные компоненты системы, обладающие кислыми свойствами, чтобы вызвать полимеризацию ортокремниевой кислоты на втором этапе.

Замена ионов Na^+ на Ca^{2+} может приводить к образованию гидросиликатов кальция и отверждению композиции. Так авторы [41] исследовали образцы, содержащую 25% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 75% молотого стекла, размером частиц в диапазоне 100-80 мкм; 80-40 мкм; < 40 мкм и < 20 мкм. Анализы DSC, XRD и SEM образцов, содержащих показали, что в композиции происходит образование гидросиликата кальция и порошки стекла обладают высокими пуццолановыми свойствами.

В МГСУ разработаны составы и технология производства бесцветных бетонов повышенной эксплуатационной стойкости, облегченных бетонов на основе различных видов стеклобоя [42, 43, 44]. По разработанной технологии можно изготовить ячеистые бетоны, тротуарные плиты, бордюрный камень.

Взаимодействием оксида кремния поверхности стекла с ионами натрия в растворе обычно объясняется вяжущий эффект различных композиций из дисперсного стекла. Предельным случаем отсутствия ионов щелочных металлов в аморфном силикате можно считать аморфный оксид кремния. Именно взаимодействие аморфного оксида кремния с гидроксидом натрия приводит к широкому классу щелочно-силикатных вяжущих.

Аморфный оксид кремния близок по строению к стеклу, обычно имеет способность к ионному обмену и образовывать вяжущие композиции в присутствии щелочей, что легло в основу создания в щелочно-силикатных вяжущих [45]. В частном случае, в связи с тем, что шлаки являются наиболее дешевыми и доступными формами аморфного оксида кремния, то теория и практика шлакощелочных вяжущих разработаны наиболее полно. Их технология разработана под руководством В. Д. Глуховского в Киевском инженерно-строительном институте еще в 70-е годы 20-го века [46, 47].

Шлакощелочные вяжущие содержат в своем составе высокодисперсный металлургический шлак с удельной поверхностью не менее $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ и гидроксиды щелочных металлов, натрия и реже - калия. Помимо металлургических шлаков, оксид кремния в аморфном виде составляет также значительную долю в золах ТЭЦ. Этот вид техногенных отходов также может быть взят для приготовления вяжущих композиций [48, 49].

Вопрос взаимодействия и взаимного влияния вяжущих на основе дисперсного стекла с другими вяжущими материалами, преимущественно портландцементными, до настоящего времени не нашел однозначного ответа. В ряде случаев исследователи считают, что совместное использование различных вяжущих улучшает свойства получаемых материалов, а в ряде случаев считают такое применение нежелательным и даже недопустимым.

Например, Jones T.R., Pascoe R.D. and Hegarty P.D. [50] получали при гидротермальной обработке бетоноподобные прочные изделия из пасты порошка

стекла и гидроксида кальция. Возможна также частичная или полная замена цемента при использовании как добавки дисперсного стекла. В этом случае появляется возможность частичного или полного замещения портландцемента при производстве бетонов, как предлагают Dyer T.D. and Dhir R.K. [51]. Однако в этом случае следует опасаться возможной alkali-silica reaction (щелочно-силикатное взаимодействие) и разрушения бетона [52].

Использование измельченного стекла в качестве частичной замены цемента, по оценкам [53], приведет к значительному повышению прочности и долговечности полученного бетона. Установлено также, что измельченное стекло подавляет щелочно-силикатную реакцию. Применение измельченного стекла в качестве частичной замены показало, что дисперсное стекло участвует в реакции образования вторичного гидросиликата кальция, что приводит к благоприятным изменениям в структуре гидратированной цементной пасты и межфазных переходных зон в образующемся цементном камне.

К аналогичным выводам о положительном влиянии дисперсного стекла на отверждение портландцемента пришли исследователи в работе [54]. Результаты испытаний на прочность на сжатие показали, что добавление порошка стекла приводит к увеличению прочности бетона по сравнению с контрольными образцами. Авторы приходят к выводу, что 20% замена цемента отходами стекла дает положительный эффект, учитывая стоимость и снижение нагрузки на окружающую среду.

Утверждение о подавлении щелочно-силикатной реакции при добавлении в портландцементные композиции молотого стекла подтверждается в ходе исследования [55]. Для частичной замены песка стеклом на 10%, 15% и 20% на 900 кг бетонных смесей было использовано 80 кг дробленого стекла. Прочность на изгиб и сжатие образцов с 20% содержанием отработанного стекла на 28-е сутки были на 10,99% и 4,23% соответственно выше, чем у контрольного образца. Испытания штанговых растворов показали, что тонко измельченное стекло позволило снизить расширение на 66% по сравнению с контрольной смесью.

Таким образом, отходы стекла при высокой дисперсности можно рассматривать как материал с выраженными ионообменными и вяжущими свойствами. Эти свойства стекла следует признать специфическими

химическими свойствами силикатных стекол, что позволяет предположить возможность использования этих свойств в основе технологии переработки отходов стекла.

Выше отмечалось, что отходы стекла предпочтительно перерабатывать в материалы с высокой прибавочной стоимостью и востребованностью на рынке. Именно таким материалом является ячеистое стекло.

1.2.4. Синтез ячеистых материалов из дисперсного стекла

Ячеистое стекло или пеностекло обладает рядом ценных потребительских свойств, которые делают этот материал востребованным для теплоизоляции, снижения массы строений и оборудования, предотвращения распространения пламени. Поэтому вопросам синтеза таких материалов посвящено множество исследований.

Наиболее известными классическими работами по получению пеностекла являются монографии Демидовича Б.К. [56, 57]. Из фундаментальных трудов следует отметить еще монографии Китайгородского И.И. [58] и Шила [59].

Общей отличительной характеристикой пеностеклянных и пеностеклокристаллических ячеистых материалов является получение их из расплава, что определяет практически полное отсутствие микропористости стенок ячеек. Это же обстоятельство определяет всегда существенно более высокую прочность пеностеклянных материалов в сравнении с силикатными материалами гидротермального твердения при равной плотности.

Тем не менее, механизм получения ячеистого стекла через низкотемпературную поризацию дисперсных композиций на основе стекла с последующим обжигом для спекания стекла и упрочнения изделий предлагаются на некоторыми исследователями [60].

Процесс подробно описан и исследован авторами [61]. Щелочная активация порошков отходов натрий-кальциевого стекла позволила получить высокодисперсные концентрированные суспензии, подвергающиеся гелификации при температуре 75°C. Создание пенной структуры достигалось механическим перемешиванием частично гелифицированных суспензий, содержащих также поверхностно-активное вещество. Термическая обработка при 700-800°C привела к

закреплению структуры пены. Учитывая высокую общую пористость в 88-93%, полученные пены показали прочность на сжатие в диапазоне 1,7–4,8 МПа. Для закрепления структуры такой пены на начальной стадии при низких температурах может быть использована формование геля гидросиликата кальция [62].

Учитывая двухступенчатый механизм образования ячеистой структуры по данному варианту технологии, можно предположить, что получение низкотемпературное получение жесткой пены может быть осуществлено не только из порошка натрий-кальциевого стекла, но и из аморфного оксида кремния по варианту щелочно-силикатного вяжущего, рассмотренного выше, с последующим закреплением полученной структуры высокотемпературным спеканием. Действительно такие технические решения предлагаются. Например, авторы [63] суспендируют порошок чистого металлургического шлака или в смеси с порошком натрий-кальциевого стекла, механически вспенивают суспензию и стабилизируют ее при температурах около 80°C. Материал обладает вяжущими свойствами и упрочняется вследствие образования гидросиликатов кальция. Полученная заготовка, уже имеющая ячеистую структуру и некоторую прочность, подвергается термообработке при 800-1000°C. В результате материал кристаллизуется и приобретает прочность до 4,4 МПа с пористостью около 80%.

Полученный материал и соответствующую ему технологию более логично рассматривать как модификацию процесса получения пено- или газобетона, когда с точки зрения технологии ячеистая структура создается механическим созданием пены, а не вследствие газообразования внутри силикатной матрицы при химической реакции газообразования. Вследствие различного механизма образования пространственной структуры, ячеистых материалы, полученные методом сплавления и газообразования при химической реакции обычно имеют преимущество, определяемое малым количеством микропористости и соответственно сравнительно высокой прочностью. Поэтому в дальнейшем рассматриваются ячеистые материалы именно такого происхождения.

В стандартном варианте технология переработки отходов стекла в ячеистый материал термопластичного вспенивания включает в себя обязательные этапы помола стекла, внесения вспенивающих добавок, формирования заготовок или засыпку порошка в формы, термообработку, охлаждение и придание полученным

изделиям окончательной формы [64]. Такая общая технологическая схема имеет многочисленные варианты реализации, исходя из условий производства и требований к конечному продукту.

Например, много работ посвящено поиску оптимального сырьевого состава для улучшения свойств расплава в процессе синтеза. Так в работе [65] в исходную шихту добавлено до 30 масс.% буры, которая придает расплаву в процессе синтеза оптимальную вязкость и поверхностное натяжение, что положительно сказывается на образовании пены.

Синтез ячеистого стекла из отходов силикатного стекла применим и в случае свинецсодержащего стекла и даже свинцово-цинковых руд, летучей золы и других отходов [66]. Было исследовано влияние температуры спекания на изменение фазового состава, морфологию пор, микроструктуру, физические свойства и химическую стабильность получаемой стеклокерамической пены. Результаты показывают, что все вышеперечисленные характеристики зависят от температуры. Оптимальная пористость и прочность на сжатие для подготовленного образца могут быть достигнуты при температуре 980°C. Жидкая фаза формируется в процессе термообработки и приводит к изменению поровой структуры. Результаты экспериментов показали что стеклокерамические пены могут быть получены с использованием твердых свинецсодержащих отходов с различными химическими добавками и процесс имеет экономическую эффективность для решения проблем промышленных твердых отходов.

Поэтому пеностеклянные и пеностеклокристаллические материалы обладая высокой прочностью и низкой плотностью, а, значит, и теплопроводностью, являются перспективными теплоизоляционными материалами особенно в случае производства их из дешевого сырья в виде отходов стекла [67]. Однако, несмотря на эти характеристики, материал является достаточно дорогим, что сдерживает его применение на строительном рынке. Многие авторы сходятся во мнении, что существенного снижения стоимости пеностекла можно добиться при использовании в качестве сырья несортového стеклобоя [68, 69].

Существенным аргументом в пользу переработки отходов стекла в ячеистые материалы является невысокая плотность последних, что предполагает относительно высокую удельную прибавочную стоимость такого варианта.

Поэтому представляется перспективным рассмотрение отходов стекла как сырья для производства ячеистых материалов низкой плотности, обуславливающей удельное увеличение прибавочной стоимости продукта.

Однако очевидно, что технология переработки отходов силикатных стекол в ячеистый материал является прежде всего химической технологией и для ее понимания и развития требуется глубоко понимать физико-химические процессы, происходящие, как при формировании сырья, так и при высокотемпературной обработке, включая реакции и фазовые превращения на всех этапах производства.

1.2.5. Процессы при высокотемпературной обработке отходов стекла

Выше было показано, что пиропластичность является неотъемлемым свойством стекла на основе которого существует принципиальная возможность вторичного использования стеклобоя. Наиболее крупным потребителем отходов стекла в данной группе технологий утилизации, основанных на пиропластичных свойствах стекла, следует считать стекловаренные заводы, но выше уже отмечалось, что они готовы принимать преимущественно собственные отходы стекла [70, 71] или в основном сортовой стеклобой.

Несортовой стеклобой в этом направлении используется весьма ограничено и для производства преимущественно грубых технических изделий. Так добавки порошка стекла в сырье для технической керамики или при производстве кирпича снижает потребность производства в глине, как основном связующем. Кроме того, замена части керамического сырья на дисперсное стекло позволяет обычно снизить температуру, время обжига и потребление энергоносителя. Добавление отходов стекла в сырьевую композицию позволяет получать обжиговые материалы, например, керамический кирпич с меньшими энергозатратами и улучшенными свойствами [72].

Авторы [73] показали, что замена до 45 масс.% глины на порошок из стеклобоя при производстве кирпича позволяет существенно улучшить физико-механические свойства получаемых изделий и улучшить условия обжига. Прочность на сжатие увеличилась до 26-41 МПа и абсорбция воды снизилась до 2-3 масс.%.

Несортовой стеклобой в этом направлении используется весьма ограничено и для производства преимущественно грубых технических изделий. Так добавки порошка стекла в сырье для технической керамики или при производстве кирпича снижает потребность производства в глине, как основном связующем. Кроме того, замена части керамического сырья на дисперсное стекло позволяет обычно снизить температуру, время обжига и потребление энергоносителя.

Процессы термической обработки дисперсного стекла имеют определенные отличия от вышеописанной термообработки кускового материала. Эти отличия касаются прежде всего наличия высокой удельной поверхности материала, что оказывает существенное влияние на тепло- и массоперенос в слое материала и на возможность внесения химических добавок в исходную композицию перед термообработкой. Наиболее широко эта особенность дисперсных стекол используется при получении ячеистого стекла.

С точки зрения химической технологии синтез ячеистого стекла включает в себя газообразование внутри силикатной матрицы, находящейся в пиропластичном состоянии при температурах 700-900°C. Расчет показывает, что количество реагентов, которые должны перейти в газовую фазу, составляет менее 1 масс.% от общей массы исходной композиции. В качестве реакций, обеспечивающих газообразование в таких условиях, могут выступать окислительно-восстановительные реакции или реакции разложения.

Кроме того, нахождение материала при указанных температурах, дополнительно сопровождаемое реакционной активностью компонентов, может вызывать образование зародышей новых фаз и, как следствие, кристаллизацией стекла.

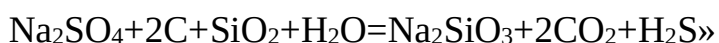
Исходя из такого понимания процесса образования ячеистого силиката в термопластичных условиях, следует рассмотреть два физико-химических процесса, которые определяют свойства конечного продукта: газообразование в результате химической реакции и возможная кристаллизация пиропластичного стекла.

В литературе имеются публикации с попытками математического описания происходящих процессов спекания порошка, газообразования и пластичной деформации силикатной композиции под воздействием газов. Авторы [74, 75, 76] обычно вводят ряд допущений с различной степенью достоверности для

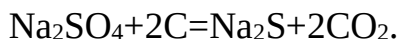
формализации процессов и построения адекватной математической модели. Однако все попытки создания такой модели более или менее корректно описывающей процесс образования ячеистой структуры, а, тем более, прогнозирующей особенности этого явления, до сегодняшнего дня не увенчались приемлемым результатом. По моему мнению, это связано с игнорированием авторами математического описания химического механизма газообразования в пиропластичной матрице, а именно реакция газообразования определяет основные кинетические характеристики процесса и структурные особенности получаемого материала.

В основе существующей порошковой технологии пеностекла лежат физико-химические процессы газообразования, описанные Китайгородским И.И. и Демидовичем Б.К. С ростом температуры порошок стекла спекается в газоплотную массу в которой уже и происходит реакция сопровождающаяся газовыделением.

В основе процесса газообразования лежит процесс восстановления серы (VI), содержащимся в стекле, углеродом, добавляемым к стеклу обычно на стадии помола. В вышеупомянутой монографии Демидовича Б.К. описаны преимущественно эксперименты с такими сульфатными стеклами. Автор убедительно показывает на основе термодинамических расчетов, что «... реакция восстановления Na_2SO_4 твердым углеродом... в силикатном стекле в атмосфере водяных паров выглядит следующим образом:



Однако, в соответствии с теми же расчетами Демидовича Б.К. в случае недостатка или отсутствия паров воды, наиболее термодинамически вероятной реакцией является образование сульфидов в результате восстановления сульфатов:



Сущность процесса газообразования заключается в восстановлении сульфатной серы сера S^{+6} в восстановленную сульфидную форму S^{-2} . В результате сера находится в готовом материале не в виде сульфата, количество которого обычно не регламентируется в обычных бытовых стеклах, а в виде газа сероводорода или в твердой фазе сульфидов. В последнем случае сульфиды все равно образуют сероводород при первом же контакте материала с парами воды воздуха в результате гидролиза. Причем количество сероводорода определяется

органолептически в большинстве современных образцов пеностекла даже при незначительном повреждении поверхности материала.

В общем случае наличие серы (VI) в стекле не является исключительным фактом и характерно для многих стекол [77], когда сульфат натрия применяется как осветлитель стекломассы при варке стекла и определяет окислительно-восстановительные условия стекловарения [78]. До настоящего времени остается не до конца выясненным вопрос о структурном состоянии серы S^{+6} в стекле [79]. Тем не менее, не вызывает сомнения наличие в большинстве стекол серы в высшей степени окисления, что может быть использовано для проведения окислительно-восстановительных реакций в расплавах стекол.

Но именно необходимость в сульфатном стекле с определенной и строго регламентированной концентрацией S^{+6} в сырьевом стекле для пеностекла делает невозможным производство последнего из несортowego стеклобоя. Поэтому кажущаяся предельно простой технология не получила широкого распространения. Возможным решением проблемы было бы использование иного, чем сульфатный механизма газообразования. В этом случае не принципиально, в каком виде углерод, являющийся восстановителем, добавляется в систему. Например, помимо обычного углерода это могут быть органические соединения, которые к температуре $720\div 850^{\circ}\text{C}$ начала окислительно-восстановительной реакции с сульфат-ионом разлагаются до пироуглерода. Например, предлагается применять вторичное машинное масло [80], донный нефтешлам [81] или поливиниловый спирт, сахар, гликоль, глицерин, целлюлозу, крахмал, формальдегид мочевины, фенол, битумную эмульсию [82].

Помимо окислительно-восстановительных реакций, для газообразования в расплаве стекла, находящемся в пиропластичном состоянии, возможно применение реакций разложения. Такие реакции имеют определенные преимущества в данном процессе потому что в меньшей степени зависят от температуры и воздействия посторонних ионов расплава. Действительно, считается, что термическое разложение веществ происходит обычно в достаточно узком температурном интервале и на процесс мало влияют посторонние вещества. Наиболее типичным веществом, которое разлагается в исследуемом интервале температур является карбонат кальция. При его термическом разложении в рассматриваемом процессе

образующийся углекислый газ выполняет роль газообразователя, а оксид кальция легко входит в состав стекла в форме полисиликата кальция, увеличивая незначительно содержание Ca^{2+} в стекле.

Различные исследователи рассматривают как добавки карбоната кальция в различных формах, так и его взаимодействие с другими компонентами шихты и воздействие на характеристики расплава и готового материала.

В традиционном варианте карбонат кальция предлагают добавлять к дисперсному стеклу в форме мела или известняка [83]. Но описаны предложения по использованию разнообразных материалов, содержащих карбонат кальция.

В этом случае газообразование связано с термическим разложением индивидуального вещества, то есть с реакцией протекающей в узком температурном интервале. Следует предположить, что шихту при таком процессе следует нагревать с максимально возможной скоростью для достижения температуры газообразования. Действительно, авторы [84] показывают, при использовании карбоната кальция в виде микрокальцита предпочтительны высокие скорости нагрева.

Карбонат кальция может быть добавлен в исходную композицию из различных природных материалов, иногда даже экзотических. Например, в работе [85] исследовали совместную термообработку порошков стеклянных бутылок разных цветов и устричных ракушек в количестве 1-15 мас. %. Гомогенизированные порошки составленных композиций прессовали при 20 МПа, а полученные заготовки подвергали обжигу при температурах 800-950°C и времени выдержки 30-120 мин. Наилучшие результаты были получены для композиции, содержащей 9 мас.% устричных ракушек, обжигаемой при 900°C в течение в 30-120 минут. В этом случае пористость достигала 91%, тогда как теплопроводность и прочность на сжатие соответственно 0,077 Вт/(м К) и 2,33 МПа. Возможно, относительно высокое содержание такого газообразователя связано с наличием в устричных ракушках высокого содержания балласта в виде органической составляющей. Одновременно органические соединения могли способствовать увеличению газообразования вследствие окисления углерода углекислым газом.

Возможно использование карбоната кальция в форме микрокальцита. На процесс формирования ячеистого материала влияют температурно-временные

параметры процесса вспенивания стекольных шихт. Авторы предлагают целенаправленного влиять с помощью технологических и рецептурных факторов на характеристики пеностекла – плотность и водопоглощение [86].

Важно отметить, что газообразование термическим разложением карбоната кальция приемлемо для различных видов силикатного стекла. Так авторы [87] получали пеностекло из свинецсодержащего стекла, полученного из катодно-лучевых трубок. Результаты показывали, что кинетика разложения CaCO_3 оказывает сильное влияние на процесс вспенивания. Температура разложения может быть изменена путем изменения времени измельчения смеси стекла с карбонатом кальция и, таким образом, для определенной концентрации CaCO_3 существует оптимальное время измельчения, при котором получаются минимальная плотность и однородная закрытая пористость. При оптимальных условиях подготовки пробы имеют плотность 260 кг/м^3 . Теплопроводность пеностекла сохранялась на уровне $50\text{-}53 \text{ мВт/(м}\cdot\text{К)}$. Наблюдаемая зависимость процесса вспенивания от кинетики разложения пенообразователя может быть применена в качестве универсального правила для процессов вспенивания на основе термического разложения.

Например, термическое разложение пиролюзита [88]. Помимо пиролюзита можно применять и другие оксиды марганца. Так авторы [89] в качестве вспенивающих добавок использовали оксиды марганца MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Выделяющийся в процессе термического разложения кислород может окислять добавляемый в композицию углерод в форме активированного угля и сажи. Такое взаимодействие носит неоднозначный характер. С одной стороны, кислород может окислить углерод в температурном интервале, когда стекло еще не образовало газоплотную структуру и в этом случае уменьшится количество активного газа, вспенивающего пиропластичную композицию. С другой стороны, при выделении кислорода в температурном интервале пиропластичности, количество образующихся активных газов увеличивается за счет реакции окисления. Тем не менее именно реакция разложения и окислительно-восстановительное равновесие марганца $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ под влиянием парциального давления кислорода в порах и физически растворенного кислорода в стекле оказывает наиболее сильное влияние на процесс вспенивания.

В качестве дополнительного газообразователя используют различные соединения, которые при повышенных температурах выделяют газы в результате окислительно-восстановительных реакций. Наиболее очевидным и части применяемым решением является использование углерода в качестве восстановителя, который при окислении образует оксиды углерода. Углерод может применяться в различных формах, например, в виде сажи, кокса, древесного угля или органических соединений, образующих углерод в результате пиролиза.

Иногда для придания особых окислительно-восстановительных свойств композиции возможна добавка сильных восстановителей, например, металлического алюминия [90], или окислителя, например, диоксида марганца [91]. Кроме того, объем выделяющихся в расплаве газов может быть увеличен вследствие резкого снижения давления [92].

Перспективно с экологической точки зрения выглядит замена серосодержащих газообразователей на пары воды. Часто авторы используют именно выделение паров воды для вспенивания композиции, но не заостряют на этом внимания и не стараются систематизировать полученные экспериментальные знания.

Например, авторское свидетельство [93] описывает осуществление такого процесса. В его основе лежит частичное выщелачивание поверхности дисперсного стекла водным раствором щелочи и получение монолитного композиционного материала после сушки, способного выделять пары воды в термопластичном состоянии в процессе вспенивания. Близкое по характеру решение предлагается в авторском свидетельстве СССР [94]. В этом случае для выщелачивания дисперсного стекла применяются температуры ниже 100°C , но взамен этого процесс требует более длительного времени.

В большинстве технических решений термообрабатывают смесь порошков, которые при температурах термопластичности спекается, а газообразование внутри материала приводит к вспениванию и увеличению наблюдаемого объема материала. Количество связанной воды, выделяющейся при температуре термопластичности может быть достаточным для вспенивания композиции. Но непосредственно термообработке может подвергаться порошок материала, который предварительно был гидратирован и вторично размолот до дисперсного состояния [95]. Однако, из гидратированного порошка, в случае производства

гранулированного ячеистого материала, возможно получение сырцовых гранул с применением связующего. Для этого можно использовать как раствор силиката натрия [96, 97], так и суспензию гидроксида кальция [98].

В случае обработки дисперсного стекла в растворах гидроксидов щелочных металлов происходит образование гидратированных полисиликатов, которые выделяют воду при термообработке вплоть до температур термопластичности стекла. Так авторы патента [99] описывают процесс приготовления сырцовых гранул путем смешения дисперсного стекла с водным раствором силиката щелочного металла или со щелочью и термообработки смеси при нормальном давлении или в автоклаве при $60\div 120^{\circ}\text{C}$. В результате происходит активное взаимодействие силикатов стекла с щелочными компонентами и получаемый продукт в виде вязкой массы охлаждают и гранулируют с образованием твердых гранул. Термообработку таких сырцовых гранул осуществляют по одноступенчатой или двухступенчатой схеме.

В статье [100] обсуждается возможность получения пен из отходов флот-стекла и гидроксида натрия. Изучено влияние количества гидроксида натрия в композиции пены. В качестве усиливающего агента использовали диоксид титана. В процессе синтеза были исследованы изменения температуры, скорости нагрева и времени спекания. Очевидно, что источником образования газов в такой композиции является удаление паров воды от термодеструкции гидроксо-групп. В результате были получены стеклянные пены с макропористостью.

Можно предположить, что вымывание с поверхности дисперсного стекла щелочных ионов пойдет быстрее в кислой среде и, тем самым, можно активировать поверхность и ввести дополнительные ионы OH^- и в растворе кислоты. Авторы технического решения [101] описывают процесс подготовки сырцовых гранул путем гидротермальной обработки смеси дисперсного стекла и водного раствора азотной кислоты или нитратов щелочных или щелочноземельных металлов в автоклаве при 140°C и четырех атмосферах в течение четырех часов. Получаемый в результате такой обработки агломерат дробят с получением сырцовых гранул. Для производства готового ячеистого продукта такие сырцовые гранулы термообрабатывают в течение $20\div 25$ минут в слое во вращающейся печи при $800\div 830^{\circ}\text{C}$.

Пары воды могут играть роль газообразователя в общем случае, когда в исходной композиции присутствует гидроксид натрия и аморфный оксид кремния. Так, в работе [102] описывается возможность создания опытного производства гранулированного пеностекла на базе диатомитов. Аналогично можно получить ячеистый материал из опоки [103].

В общем случае, безотносительно к технологии пеностекла, возможность выделения воды при таких температурах при использовании щелочных видов шихты используется в альтернативной классической схеме стекловарения [104]. В этом случае синтез стекла идет не из карбонатных или сульфатных компонентов, поставляющих натрий, а из гидроксида. Вторым обязательным условием является применение оксида кремния в аморфном виде. Процесс стекловарения проходит быстрее и при пониженных температурах, но в нашем случае особенно важным является тот факт, что в процесс варки стекла из расплава выделяются пары воды. Значит, и в случае получения пеностекла можно предположить, что наличие в системе соединений натрия в виде гидроксида, а оксида кремния в аморфном виде может привести к удалению гидроксо-групп вплоть до температур термопластичности материала, а результатом синтеза станет силикатное стекло.

В этих вышеописанных способах композиция вспенивается за счет выделения паров воды при температурах пиропластичности силикатного расплава. Описаны попытки гидротермальной обработки несортных отходов стекла для получения сырья, отщепляющего пары воды при повышенных температурах [105].

Однако пары воды могут выделяться, как побочный продукт при синтезе стекла из оксида кремния и гидроксидов натрия и кальция. В общем случае наличие гидроксо-групп в сырьевых материалах всегда приводит к их удалению в виде паров воды в процессе термообработки. При этом, с точки зрения химизма процесса, не имеет существенного значения каким образом гидроксид-ион оказывается в шихте – в форме индивидуального соединения или в результате гидратации поверхности стекла. Последнее обстоятельство было замечено еще в упомянутой классической монографии Б.К. Демидовича, где процесс описывается, как предварительная гидротермальная обработка молотого стекла. Автор отмечает, что обработка дисперсного стекла горячей водой в течение длительного времени, до нескольких суток, позволяет получить при термообработке вспененные

композиции даже без введения в композицию посторонних газообразователей. Однако автор не развивает идею дальше и не выделяет пары воды в самостоятельный газообразователь при формировании ячеистой структуры.

Так в работе [106] показано, что гидроксиды способны взаимодействовать с кристаллическим оксидом кремния с газообразованием при 400-1200°C. В этом случае кварц с размером частиц от 5 до 195 мкм взаимодействует с гидроксидом и переходит в аморфное состояние ниже 800°C. Основными газообразными продуктами являются пары воды, которые при определенных условиях могут вспенивать композицию [107].

Такое техническое решение, когда пиропластичная композиция вспенивается парами воды, выделяющимися при синтезе стекла из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия предлагается рядом авторов [108, 109, 110, 111]. Наиболее часто аморфный оксид кремния применяется в виде природных минералов – трепела, диатомита опок, или техногенных отходов – шлаков или золы ТЭС, но неизменным результатом является получение ячеистого материала после нагревания смеси минерала с гидроксидом натрия.

Если принять во внимание тот факт, что для вспенивания композиции достаточно, чтоб всего 0,1-0,5 % масс. от массы композиции перешло в газообразное состояние, то очевидно, что для синтеза ячеистого материала достаточно к отходам стекла в дисперсном состоянии добавить сравнительно небольшое количество стекольной шихты, которая при синтезе стекла обеспечит достаточное газообразование. В этом случае газообразователем может быть шихта, состоящая из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия, которая при нагревании до 720-800°C переходит в стеклообразное состояние, что сопровождается удалением паров воды, а порошок несортowego стекла по сути выполняет роль инертного заполнителя [112].

Можно сказать, что в литературе накоплен обширный материал, указывающий на возможность использования паров воды в качестве газообразователя. Данная информация не систематизирована и нуждается в дополнительных исследованиях, но можно предположить, что при температурах термопластичности стекла пары воды могут выделяться из силикатной композиции, предположительно при разрушении гидроксо-групп и силикатообразовании.

Помимо процесса газообразования ключевым вопросом при формировании ячеистого материала являются вопросы фазообразования. Вопрос теплопереноса и соответственно – теплоизоляционной способности получаемого материала зависит от уровня кристаллизации стекла [113].

Кроме того, образование кристаллов приводит к увеличению прочности полученного материала. Так ячеистые стеклокристаллические пены показали отличное соотношение прочности к плотности [114]. При плотности менее $0,3 \text{ г/см}^3$ прочность на сжатие составляла более 2,5 МПа, что авторы объясняют наличием микрокристаллов.

Центры кристаллизации могут быть внесены в исходную композицию заранее, на стадии приготовления сырьевой смеси. Например, добавлением кристаллической керамики [115]. Полученные пены при плотности от 0,29 до $0,37 \text{ г/см}^3$, имели прочность на сжатие от 1,32 до 2,88 МПа.

Направленную кристаллизацию в расплаве стекла, можно замедлять добавлением ингибиторов зародышеобразования. Авторы [116] считают, что процесс кристаллизации отрицательно влияет на качество конечного продукта, вследствие повышения открытой пористости, плотности и неоднородной структуры пор. Кристаллизация может, однако, быть заблокирована путем добавления фосфата кальция.

Из дополнительных параметров, которые могут оказывать воздействие на процессы газообразования и кристаллизации расплава следует отметить поверхностное натяжение, которое влияет на устойчивость пены, но не изменяет сущности процессов газообразования и кристаллизации расплава. Так в работе [117] обсуждается воздействие щелочных фосфатов Li_3PO_4 , Na_3PO_4 и K_3PO_4 на процесс вспенивания стекла, плотность пены и температуру стеклования силикатных стекол.

Таким образом, производство ячеистых стеклянных и стеклокристаллических материалов из отходов стекла является химико-технологической задачей при разработке которой необходимо уделять особое внимание на таким ключевым физико-химическим процессам, как газообразование в пиропластичной стеклянной матрице и возможная кристаллизация стекла.

1.3. Специфичные свойства отходов стекла как основа для вторичного использования

Применение всех вышеупомянутых методов вторичного использования отходов стекла основано на таких свойствах стекла, как высокая прочность, химическая инертность и широкий температурный интервал размягчения. Фактически химические свойства стекла по умолчанию считаются несущественными при разработке методов утилизации. Поэтому все вышеописанные технические решения, по сути, основаны на замене стеклом тех или иных природных или искусственных материалов в существующих технологиях. Можно предположить, что такой подход изначально некорректен, потому что основывается на предположении о механической замене материала, который специально разрабатывался для конкретного процесса на аналог этого материала с иным комплексом свойств. Как обоснование такой замены обычно выступает экономическая целесообразность, связанная с предполагаемой невысокой стоимостью стекла, как отхода. Однако это предположение не выдерживает критики. Объясняется это тем, что первичное стекло имеет невысокую себестоимость, сравнительно с другими компонентами ТКО, а затраты на сортировку ТКО, очистку, дробление и транспортировку вторичного стекла поднимают себестоимость вторичного стекла до уровня, сопоставимого с первичным стеклом [118].

Возможным решением этого противоречия может быть техническое решение переработки отходов стекла, основанное на химических свойствах такого сырья, что позволяет обычно получать продукты с высокой прибавочной стоимостью. Поэтому создание технологии на базе специфичных химических свойств стекла может решить проблему переработки этого вида ТКО. Однако для этого необходимо преодолеть стереотип о химической инертности стекла.

Действительно, по химическому воздействию на стекла реагенты традиционно делят на три группы [119], причем вода и ее пары относятся к самой малоагрессивной – первой группе. Тем не менее, механизм действия воды на поверхность стекла заключается в вымывании с поверхности щелочных компонентов, преимущественно ионов Na^+ , вследствие гидролиза силикатов и

образования растворимых гидроксидов. Поверхностный слой стекла в результате процесса обогащается оксидом кремния в форме конденсированных кремниевых кислот. Образовавшийся поверхностный слой, толщину которого авторы оценивают в 50 мкм, замедляет дальнейшее разрушение поверхности стекла.

Очевидно, что стекло нельзя считать совершенно инертным материалом даже в отношении воды, а вследствие того, что реакция происходит на поверхности, то и увеличение удельной поверхности стекла приводит к росту его химической активности. Для дисперсных силикатных стекол, обладающих высокой удельной поверхностью, ионообменные и вяжущие свойства проявляются уже в полной мере. Поэтому выщелачивание стекла, наиболее выраженное для дисперсного материала в виде ионообменной активности можно рассматривать, как неотъемлемое и специфичное свойство отходов стекла, характерное для всех видов стекла и поэтому потенциально пригодное для создания на его основе технологий утилизации. В связи с этим стоит вопрос о возможных областях использования получаемых вторичных материалов.

В общем случае, а не только при использовании пиропластических методов, именно строительные материалы представляются наиболее рациональным продуктом утилизации стеклобоя вследствие сопоставимости объемов их производства с объемами образования отходов стекла. [120]. Действительно, количество отходов стекла, измеряемое миллионами тонн ежегодно, предполагает, что и потребитель такого количества вещества может освоить ежегодно сопоставимые объемы.

В обзоре [121] отмечается, что применение отходов стекла для производства строительных материалов уменьшает потребление природных ресурсов, минимизирует выбросы парниковых газов и устраняет загрязнение окружающей среды отходами. За последние шестьдесят пять лет многочисленные исследователи предлагали повторное использование дробленого стекла в качестве строительного материала. Однако до сих пор отходы стекла весьма ограничено используются как в бетонных конструкциях, так и в качестве дренажа или заполнителя асфальта.

Обычно вторичное использование отходов стекла происходит в виде замены в сырье каких-либо природных или искусственных материалов при производстве абразивов, керамических материалов, заменителей природного щебня. Характерной

особенностью такого применения вторичного стекла является невысокая добавленная стоимость продуктов и низкая эффективность. Поэтому вторичное использование отходов стекла часто оказывается неэффективным и экономически нецелесообразным.

Таким образом, все рассмотренные методы утилизации натрий-кальциевого силикатного стекла основаны на характерных физико-механических свойствах материала, таких как высокая прочность, инертность и термопластичность. Эти свойства характерны и для других силикатных стекол, поэтому следует ожидать аналогичных технических решений для свинецсодержащих силикатных стекол.

По технологическому оформлению методы переработки свинецсодержащих силикатных стекол принципиально не отличаются от аналогичных методов, применимых для силикатных натрий-кальциевых стекол. Эти методы преимущественно основаны на высоких прочностных свойствах стекла и пиропластичности материала. Однако сравнительно высокая экологическая опасность соединений свинца приводит к практически полному отсутствию предложений по использованию отходов свинецсодержащего стекла в качестве компонента дорожных одежд или дренажного материала. Экологические риски от использования свинецсодержащего стекла усугубляются происхождением такого стекла преимущественно из отработавших электроннолучевых трубок, которые содержат дополнительные опасные компоненты – соединения бария и стронция [122].

Возможность переработки свинецсодержащего стекла электроннолучевых трубок в литые или выдувные изделия обсуждается в работе [123]. Предложенное решение позволяет использовать вторично до 100% стекла электроннолучевых трубок, но следует признать, что предлагаемая мощность производства не сможет переработать даже части от потока этого вида отходов стекла. Помимо метода переплавки свинецсодержащие стекла могут быть вторично использованы упоминавшимися выше методами, такими как изготовление керамики [124]. Как и в случае с натрийкальциевым стеклом, свинецсодержащее стекло можно применять в качестве основного компонента сырья при производстве спеканием стеклокерамических плиток [125]. Полученный материал показал плотную

микроструктуру и улучшенные потребительские свойства, такие, как водопоглощение и коэффициент теплового расширения.

Оригинальное вторичное использование стекла электроннолучевых трубок обсуждается авторами [126]. Относительно невысокие температуры плавления свинецсодержащего стекла позволили применять его, как основу для образования шлака при выплавке меди. Существенными недостатками этого метода следует признать крайнюю ограниченность области и масштабов такого метода, а также проблему утилизации образующегося свинецсодержащего шлака.

Проблема токсичности соединений свинца допускает утилизацию свинецсодержащих стекол, исходя из задачи отделения свинца или его соединений от силикатной составляющей стекла. Примером такого решения [127] служит добавление сульфида натрия к расплаву свинецсодержащего стекла в присутствии дополнительного флюса в форме карбоната натрия. При оптимальных режимах авторам удалось извлечь из расплава стекла до 93 % свинца в виде сульфида свинца. Шлак, состоящий из силикатов натрия и калия удалялся гидролизом и не представлял опасности для окружающей среды.

Аналогичное решение, основанное на извлечении из стекла соединений свинца, описано в работе [128]. Авторы исследовали извлечение соединений свинца из тонко помолотого в шаровой мельнице свинецсодержащего свинца. Извлечение свинца из стекла после оптимизации процесса достигало 97,8%. Добавление к кислотному фильтрату сульфида натрия и нейтрализация позволяли последовательно получить сульфат свинца, гидроксиды железа и нитрат натрия. Остаточные продукты после кислотной обработки представляли собой безопасный для окружающей среды активный кремнезем, который дополнительно может быть переработан в цеолиты добавлением соединений алюминия.

Помимо вышеописанного извлечения свинца из стекла в виде сульфидов, представляет интерес восстановление свинца до металла. Авторы [129] показали, что использование углерода в качестве восстановителя и при защите расплава шлаком из карбоната натрия при 950°C позволяет извлечь до 90,3% свинца из свинецсодержащего стекла и восстановить до металлического свинца до 87,3% от указанного количества. Аналогично процесс восстановления свинца до металла углеродным восстановителем протекает при использовании кальцийсодержащих

шлаков [130], но высокие показатели извлечения свинца сохраняются и в этом случае.

Можно считать, что отходы стекла являются неотъемлемой составной частью твердых отходов и обладают специфическими свойствами: выщелачиванием и термопластичностью, на основе которых возможно разработать технологию вторичного использования.

1.4. Выводы по главе

Техногенная нагрузка, формируемая отходами стекла, обусловлена двумя основными факторами: выведением из оборота земель под складирование стеклобоя и выщелачиванием химических компонентов из состава стекла. Последний фактор особенно опасен при складировании свинецсодержащих стекол. Техническим решением для минимизации негативного воздействия отходов стекла на окружающую среду может быть вторичное использование материала для производства востребованных продуктов.

Анализ литературных данных свидетельствует об активной работе, которая ведется в мире использованию отходов стекла как вторичных материальных ресурсов для создания востребованных неорганических материалов, но сдерживается невысокой стоимостью отходов стекла по сравнению с первичным стеклом и отсутствием ярко выраженных физико-химических свойств стекла, которые можно было бы положить в основу создания надежной технологии переработки.

Разредоточенность и невысокая стоимость отходов стекла не могут обеспечить экономически эффективное и экологически безопасное их вторичное использование. Известные технологии либо экономически неконкурентны вследствие невысокой стоимости материалов, которые может замещать стекло, либо повышают экологическую опасность отходов стекла вследствие необходимости их вторичной варки.

Поэтому для вторичного использования отходов стекла необходимо опираться на создание технологии переработки отходов стекла в экологически безопасный материал, обладающий высокой добавленной стоимостью, основываясь на ресурсном потенциале отходов стекла и специфических свойствах стекла, как

материала. Основными специфическими свойствами стекла, отличающими его от других компонентов ТКО и первичного сырья следует признать ионообменные свойства и пиропластичность.

Порошок стекла может при определенных условиях образовывать вязущие композиции, причем в качестве дополнительных компонентов, вызывающих схватывание композиции, могут выступать компоненты стекла в виде тех или иных соединений. Получаемые твердые композиционные материалы при нагревании обладают термопластичностью при температурах, при которых происходит выделение химически связанной воды. Последняя, в свою очередь может служить газообразователем для вспенивания композиции и получения ячеистых материалов.

Глава 2. Оценка экологической техногенной нагрузки, формируемой отходами стекла

Экологическая техногенная нагрузка от размещения в окружающей среде отходов стекла складывается из двух составляющих – загрязнения почв компонентами, выщелачиваемыми из стекла и выведением из хозяйственного оборота земель под отходы стекла при отсутствии вторичной переработки последних.

Для возможности оценки вреда, причиняемого окружающей среде отходами стекла в различных регионах и в конкретный промежуток времени, предполагается оценить удельную величину такого вреда на единицу массы отходов стекла. В нашем случае целесообразно рассчитать вред от размещения отходов стекла на тонну материала.

Расчет вреда, причиненного почвам отходами стекла, рассчитан в соответствии с «Методикой исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды», утвержденной Приказом Минприроды России от 08.07.2010 №238 (в ред. Приказа Минприроды России от 11.07.2018 № 316) по формуле:

$$УЩ = УЩ_{загр} + УЩ_{отх}, \quad 2.1.$$

где:

$УЩ$ - общий ущерб вреда, причиненного почвам;

$УЩ_{загр}$ - размер вреда при загрязнении почв выщелачиваемыми компонентами;

$УЩ_{отх}$ - размер вреда в результате порчи почв при их захламлении.

При этом допускаем, что третье ($УЩ_{перекр}$), четвертое ($УЩ_{сн}$) и пятое ($УЩ_{уничт}$) слагаемые, присутствующее в «Методике», не имеют отношения к загрязнению почвы отходами стекла.

Размера вреда при загрязнении почв выщелачиваемыми компонентами осуществляется по формуле:

$$УЩ_{загр} = CЗ \times S \times Kr \times Kисп \times Tх \quad 2.2.$$

где:

$CЗ$ – безразмерная степень загрязнения;

S – площадь загрязненного участка, м²;

Kr – безразмерный показатель, характеризующий глубину загрязнения почв;

$K_{исп}$ – показатель, характеризующий категорию земель на которых располагают отходы стекла;

T_x - такса для исчисления размера вреда, руб./м².

Для расчета удельной величины ущерба $Y'_{загр}$ на тонну стекла определим численное значение вышеуказанных величин.

Безразмерная степень загрязнения почв C_3 зависит от соотношения фактического содержания i -го загрязняющего вещества в почве к нормативу качества окружающей среды для почв, т.е.:

$$C = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i}{X_n} \right), \quad 2.3.$$

где: X_i - фактическое содержание i -го загрязняющего вещества в почве, мг/кг; X_n - норматив качества окружающей среды для почв, мг/кг.

Степени загрязнения C_3 придают дискретные значения от 1,5 до 6,0 в зависимости от соотношения C . Для определения коэффициента C необходимо знать фактическое вымывание загрязняющих компонентом из отходов стекла. В расчете коэффициента, учитывающего степень загрязнения почв, участвуют только те вещества, для которых отношение фактического содержания i -го загрязняющего вещества в почве к нормативу качества для почв превышает единицу и определяется дискретными значениями, приводимыми в вышеуказанной Методике.

Выше было показано, что отходы стекла в зависимости от качественной характеристики вымываемых компонентов можно подразделить на два основных типа: натрий-кальциевое стекло и свинецсодержащее стекло.

В формуле 2.2. площадь загрязненного участка одной тонной стекла S принимаем равным 1 м², так как отходы стекла легко складываются навалом, а плотность материала существенно зависит от фракционного состава стекла.

Безразмерный показатель K_r , характеризующий глубину загрязнения почв имеет переменный характер в зависимости от глубины загрязнения почв и принимается от 1,0 до 2,0 в соответствии с вышеуказанной «Методикой». В литературе отмечается высокая растворимость и подвижность соединений свинца (II) [131]. При попадании растворенных соединений свинца (II) в почву происходит их интенсивная сорбция большинством видов почв [132]. Поэтому считаем для

выщелачиваемых соединений свинца (II) фактической глубиной загрязнения почв максимальную до 20 см, что соответствует Kr равное 1,0.

Для вымываемых ионов Na^+ характерна высокая подвижность и низкая сорбируемость почвами, поэтому глубину загрязнения можно признать максимально допустимый Методикой уровень в 2,5 метра и соответственно Kr равное 2,5.

Безразмерный показатель $Kисп$, характеризующий категорию земель на которых располагают отходы стекла зависит от места расположения складированных отходов. В связи с рассмотрением отходов стекла, как коммунального отхода, принимаем коэффициент для населенных пунктов $Kисп = 1,3$.

Наконец, размер Tx , таксы для исчисления размера вреда принимаем равную 400 руб/м² для зона хвойно-широколиственных лесов, как наиболее характерную для средней полосы России.

Таким образом формула 2.2 для натрий-кальциевого стекла принимает численный вид:

$$УЩ_{загр_{Na}} = C_{3Na} \times 1 \times 2,5 \times 1,3 \times 400 = C_{3Na} \times 1300, \text{ руб/т} \quad 2.4.$$

Для свинецсодержащего стекла:

$$УЩ_{загр_{Pb}} = C_{3Pb} \times 1 \times 1 \times 1,3 \times 400 = C_{3Pb} \times 520, \text{ руб/т} \quad 2.5.$$

где C_{3Na} и C_{3Pb} должны быть определены экспериментально.

Определение вреда вследствие размещения отхода в окружающей среде $УЩ_{отх}$ в формуле 2.1. производится в соответствии с формулой:

$$УЩ_{отх} = \sum (M_i \times T_{отх}) \times Kисп \quad 2.6.$$

где:

$УЩ_{отх}$ – размер вреда (руб);

M_i – масса отходов с одинаковым классом опасности, (т);

$T_{отх}$ - такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам в результате размещения отходов, тыс.руб./т;

$Kисп$ - безразмерный показатель категории земель и целевого назначения.

Так как расчет производится для удельной величины ущерба, приходящегося

на одну тонну, размещаемых отходов стекла, то есть считаем удельную величину и $M=1$ т.

Такса для исчисления размера вреда $Tomx$ определяется для любых видов стекла в соответствии с пятым классом опасности отходов, причем последний определяется в соответствии с Приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 N 242 (ред. от 02.11.2018) «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов». Поэтому для любых видов стекла можно принять, как для отходов пятого класса опасности $Tomx=4000$ руб/т.

Учитывая, что выше было определено $Kисп = 1,3$, считаем

$$UЩотx = 1 \times 1,3 \times 4000 = 5200 \text{ руб/т} \quad 2.7.$$

Таким образом, для расчета вреда, причиненного почвам отходами стекла может быть осуществлен в соответствии с известной Методикой. Часть размера вреда, причиненного отходами стекла и обусловленная порчей почвы при захлавлении стекла составляет 5200 руб/т. Для определения части размера вреда о загрязнении почв, определяемого выщелачиванием компонентов необходимо экспериментально определить количество выщелачиваемых компонентов

2.1. Характеристики материалов и методики экспериментальных исследований

В работе использованы следующие материалы: стеклобой по ГОСТ Р 52233-2004 «Тара стеклянная. Стеклобой. Общие технические условия».

Концентрацию в растворах Na^+ определяли на пламенном фотометре ПФ-04.

В качестве сырья, содержащего аморфный оксид кремния, применяли трепел Потанинского месторождения (Челябинская обл.). Последний имеет состав (масс. %) в пересчете на оксиды: SiO_2 - 76,16; Al_2O_3 – 9,33; Fe_2O_3 - 4,10; CaO – 1,05; MgO - 1,01; SO_3 - 0,31. В случае приготовления образцов из трепела и сухого гидроксида натрия готовили смесь, добавляя воду до получения пасты, варьируя соотношение трепела и гидроксида натрия. Содержание твердого вещества в исходном трепеле предварительно определяли прокалкой образца при $1000^\circ C$, а наличие воды в техническом гидроксида натрия определяли титрованием навески соляной кислотой.

При работе со свинецсодержащим стеклом в качестве объекта исследования выбрали стеклобой электроннолучевых трубок от мониторов и телевизоров выпуска 1982-2000 годов выпуска. Разделение стекла на фракции производили на ситах. Экстракцию соединений свинца (II) исследовали в дистиллированной воде и сантиметовых растворах гидроксида натрия и соляной кислоты. Для определения Pb (II) использовали атомно-адсорбционный метод анализа, позволяющий определять содержание элемента вне зависимости от ионной формы. Исследования проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре модели ААС-3, измерение валового содержания свинца выполнено по методике ФР.1.31.207.03819, чувствительность по свинцу от 100 мкг на килограмм.

Для изготовления вяжущих композиций методом полусухого прессования применяли пресс РГПР. Прочность изготовленных образцов измеряли на прессе ПГМ - 100МГ4.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе NETZSCH.

Силикатный распад образцов определяли по ГОСТ 8269.0-97.

Электронномикроскопические исследования проводили на микроскопе Hitachi S-3400N. Исследование фазового состава проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 японской фирмы «Shimadzu». Обработка рентгенограмм производилась с использованием программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21».

2.2. Определение выщелачивания загрязняющих компонентов из натрий-кальциевого стекла

Для оценки эмиссии ионов натрия из отходов стекла автором данной работы были исследованы ионообменные свойства поверхности натрий-кальциевого силикатного стекла различной дисперсности. Выщелачивание ионов с поверхности стекла водными средами может изменяться в весьма широких пределах в зависимости от химического состава материала. В соответствии с этим существуют различные методики определения выщелачивания или химической устойчивости. Так для определения химической устойчивости стекол определяют потерю массы порошка исследуемого стекла или массивного листа при обработке их в воде. В физической сущности метода лежит вымывание с поверхности стекла ионов Na^+ и

замена их на H^+ . Предельно возможное выщелачивание Na_2O в мг с 1 dm^2 поверхности пластин для листового стекла составляет обычно 0,71-0,76 мг. Причем степень выщелачивания зависит от кислотности среды, поэтому в реальных условиях попадания стеклобоя в биогеоценоз количество вымываемых ионов может оказаться существенно выше данного значения, что усиливает негативное воздействие стеклобоя.

Таким образом, неотъемлемым свойством силикатного стекла является его способность взаимодействия с водой и выделения в водную среду в результате такого взаимодействия ионов натрия Na^+ . На поверхности стекла при этом образуется в результате ионного обмена пленка гидратированного оксида кремния. Следует отметить, что свежесажженный гидратированный оксид кремния всегда рассматривается, как достаточно активное химическое соединение, поэтому его наличие на поверхности стекла может служить основой для вовлечения стекла в различные химические процессы. Если же мы рассматриваем высокодисперсное стекло, то его удельная поверхность, доступная для ионного обмена, а значит и для проведения химических процессов, увеличивается пропорционально размеру частиц и, возможность целенаправленного применения этого взаимодействия многократно возрастает.

В рамках понимания ионообменных свойств дисперсного стекла, как основы для создания на поверхности стекла высокоактивного гидратированного оксида кремния и применения полученного покрытия для создания вяжущих композиций, автором данной работы были рассмотрены ионообменные свойства дисперсного натрий-кальциевого силикатного стекла.

В практической части данной работы использован стеклобой по ГОСТ Р 52233-2004 «Тара стеклянная. Стеклобой. Общие технические условия», диспергированный до прохождения через сито 0,1 мм. Анализ растворов для определения концентрации Na^+ осуществляли на пламенном фотометре ПФ-04 в соответствии со стандартной методикой «Массовая концентрация натрия и калия в водах. Методика выполнения измерений пламенно-фотометрическим методом» РД 52.24.391-2008.

Выполнение измерений основано на способности атомов натрия и калия возбуждаться в пламени и при переходе в нормальное состояние излучать свет

определенных длин волн. В общем излучении пробы выделяют характеристическую для каждого металла спектральную линию (длина волны равна 589 нм для натрия). Ее интенсивность, пропорциональная содержанию определяемого металла, регистрируется как аналитический сигнал.

Массовую концентрацию натрия и калия в пробе находят по градуировочным зависимостям значений интенсивности излучения металлов от их концентрации в растворе.

Для оценки ионообменной способности стекла различного происхождения было выбрано четыре типа стекла, каждое из которых диспергировано до различного состояния. Образец порошка стекла массой 10 г выщелачивали 100 мл 0,01 М раствором соляной кислоты при перемешивании. Фильтрат отделяли и анализировали содержание ионов натрия Na^+ фотометрически на пламенном фотометре ПФ-04. Результаты исследований представлены в таблице 2.1.

Очевидно, что количество выщелоченного Na^+ существенно изменяется для различных стекол, несмотря на схожесть химического состава стекол и варьирования концентрации Na_2O в исходных стеклах в пределах не 2÷3 масс.%, количество выщелачиваемых ионов натрия Na^+ для одинаковых фракций может почти в два раза отличаться. Таким образом, количество выщелачиваемых с поверхности стекла ионов натрия Na^+ не зависит от концентрации Na_2O в исходном стекле. Можно предположить, что основную роль в возможности выщелачивания ионов натрия Na^+ с поверхности стекла играет микроструктура материала, которая формируется в процессах варки и отжига.

Скорость и глубина выщелачивания существенно зависят от концентрации кислоты в растворе. Результаты исследований представлены на рис.2.1. Были проведены эксперименты по выщелачиванию ионов натрия чистой водой и раствором соляной кислоты концентрации 0,1 М. Для определения ионообменной способности дисперсного стекла порошок исследуемого материала помещали в колонку и пропускали раствор элюента.

Таблица 2.1.

Количество ионов Na^+ мг вымытых с 1 г дисперсного стекла различных фракций

Тип стекла	Фракция, мм	Количество вымытого Na^+ , мг/г
Бутылочное коричневое	0 ÷ 0,04	0,732
	0,04 ÷ 0,1	0,401
	0,1 ÷ 0,2	0,136
	0,2 ÷ 0,5	0,081
	0,5 ÷ 2	0,016
	2 ÷ 4	0,007
Бутылочное зеленое	0 ÷ 0,04	0,531
	0,04 ÷ 0,1	0,267
	0,1 ÷ 0,2	0,087
	0,2 ÷ 0,5	0,064
	0,5 ÷ 2	0,021
	2 ÷ 4	0,003
Бесцветное баночное	0 ÷ 0,04	0,627
	0,04 ÷ 0,1	0,325
	0,1 ÷ 0,2	0,144
	0,2 ÷ 0,5	0,064
	0,5 ÷ 2	0,021
	2 ÷ 4	0,002
Бесцветное оконное	0 ÷ 0,04	0,845
	0,04 ÷ 0,1	0,325
	0,1 ÷ 0,2	0,136
	0,2 ÷ 0,5	0,069
	0,5 ÷ 2	0,016
	2 ÷ 4	0,003

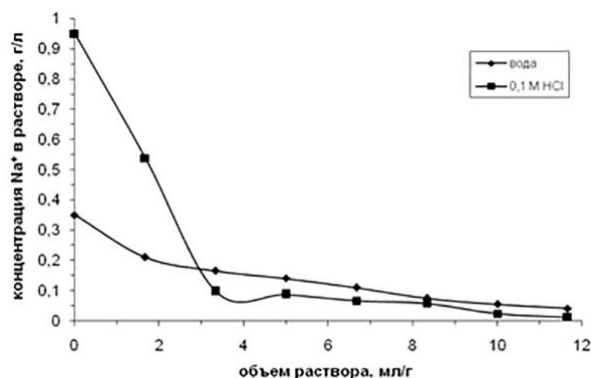


Рис. 2.1. Зависимость концентрации Na^+ в растворе (г/л) от количества использованного элюента (мл/г) для промывки водой и 0,1 М раствором HCl

Очевидно, что кислота интенсивнее, чем вода, вымывает ионы натрия и равновесные условия наступают быстрее. Кроме того количество выщелоченных ионов натрия оказывается больше – 2,263 мг на грамм стекла против 1,622 – для чистой воды.

Помимо ионов Na^+ с поверхности стекла вымываются и другие ионы. Экспериментально показано, что в водной среде с поверхности стекла происходит вымывание ионов Na^+ , K^+ и Ca^{2+} . Для эксперимента было выбрано стекло различных марок, чтобы определить воздействие этих видов стеклобоя на биогеоценоз. Все образцы стекла были раздроблены в шаровой мельнице до порошков со средним размером частиц 40-50 мк. Для определения ионообменной способности стекол все образцы смешивались с раствором соляной кислоты соответствующей концентрации в массовом соотношении раствор:порошок = 1:1. Полученные суспензии перемешивали при 25°C в течение 30 часов. Количество ионов в водной фазе определяли методом пламенно-ионизационной фотометрии.

Оказалось, что увеличение концентрации кислоты всегда приводит к росту количества ионов, перешедших в раствор. Количество ионов K^+ всегда было пренебрежимо мало, что соответствует концентрации K_2O в стекле. Интересной особенностью ионного обмена являлась крайне незначительная концентрация переходящего в раствор Ca^{2+} в чистой воде и при невысокой кислотности.

Обычно количество Ca^{2+} в растворе можно было обнаружить при концентрации кислоты в исходном растворе выше 0,1 М. В отличие от других компонентов, ион Na^+ всегда вымывался в раствор в значительных количествах.

Типичные зависимости, соответствующие зеленому бутылочному стеклу, приведены на рис.2.2.

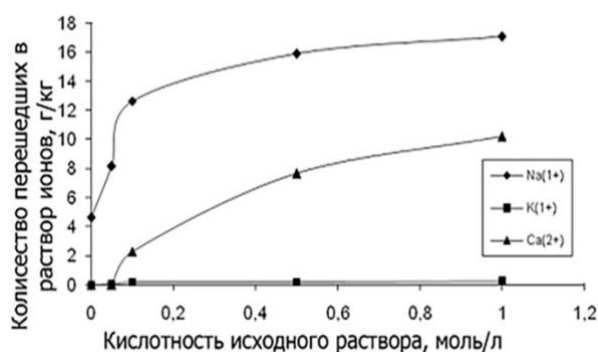


Рис.2.2. Зависимость количества перешедших в раствор ионов Na⁺, K⁺ и Ca²⁺ (грамм на килограмм порошка стекла) от кислотности исходного раствора (моль/л HCl) для зеленого бутылочного стекла со средним размером частиц 35 мкм.

Очевидно, что натрий-кальциевое силикатное стекло при выщелачивании водой, а тем более – кислотами подвергается гидролизу с выделением в водную фазу катионов. Наиболее интенсивно происходит выделение ионов Na⁺. Следовательно, при обработке в воде дисперсного стекла на поверхности последнего образуется пленка гидратированного оксида кремния.

Поэтому можно предположить, что основой для образования бетонов при взаимодействии растворов жидкого стекла и ионно-модифицированного дисперсного стекла может быть взаимодействие пленки гидратированного оксида кремния и ионов Na⁺ в слабощелочной среде. Следствием такого взаимодействия может быть образование новых фаз гидратированных полисиликатов натрия. С практической точки зрения подтверждением такого предположения может быть создание вяжущих на основе дисперсного стекла с добавлением аморфного оксида кремния и Na⁺ в слабощелочных растворах.

Таким образом, натрийкальциевое силикатное стекло в высокодисперсном состоянии активно выщелачивается водными растворами, подвергаясь ионному обмену и на его поверхности образуется химически активная пленка гидратированного оксида кремния (поликремниевой кислоты). Для всех типов исследованных стекол выщелачиваемое количество ионов натрия оказывается существенным при дисперсности порошка менее примерно 0,1 мм.

В реальных условиях полигонов ТКО и несанционированных свалок выщелачивание происходит из отходов стекла полидисперсного состава. Кроме того, осадки и поверхностные воды имеют отличающийся от нейтрального показатель кислотности среды. Поэтому оценку выщелачивания компонентов проводили в соответствии с Методическими указаниями «Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с применением промывочных вод» [133]. В соответствии сданной Методикой для изучения миграции веществ в водную среду образцы материалов помещали в сосуды с дистиллированной водой. Вследствие предполагаемого длительного контакта исследуемого материала с водой было выбрано отношение отходов стекла к воде 1:2 (масс.). Анализ водной вытяжки на содержание ионов Na^+ проводили после выдержки в течение 30 суток.

В связи с возможностью контакта отходов стекла с осадками в виде кислотных дождей и с кислыми грунтовыми водами полигонов ТКО, в соответствии с Методическими указаниями параллельно проводили эксперимент с выщелачиванием в кислой среде при $\text{pH}=4,8$ в аммонийно-ацетатном буферном растворе. Буферный раствор с $\text{pH}=4,8$ готовили разбавлением 108 мл 98% уксусной кислоты водой до 800 мл, затем добавляли при перемешивании 75 мл 25% водного раствора аммиака. Далее кислотность раствора доводили точно до $\text{pH}=4,8$ добавлением кислоты или аммиака, а затем объем раствора доводили до 1 л.

С целью достижения условий выщелачивания наиболее близких к условиям полигона ТБО для имитации транспортировки и складирования смесь оконного, бутылочного зеленого и бутылочного коричневого стекла в отношении 1:1:1 (масс.) дробили на щековой дробилке до размеров менее 10 мм.

Полученные стеклянные гранулы в количестве 15 кг поместили в пластиковый контейнер и залили дистиллированной водой в объеме 30 литров. По истечении 30 суток раствор слили и определили количество вымытого Na^+ . В результате проведенных опытов было определено, что количество Na^+ , выщелачиваемого с поверхности стекла составляет 0,007 мг/г или можно принять, что эмиссия ионов Na^+ с тонны стеклосырья составляет 7 г. Параллельный опыт в условиях кислой среды буферного раствора с $\text{pH}=4,8$ показало аналогичную величину вымываемых ионов Na^+ .

Данное значение можно принять за величину удельного выщелачивания ионов Na^+ в водные объекты для определения ущерба, определяемого формулой (2.4.).

Вымываемые из натрий-кальциевого стекла ионы Na^+ и Ca^{2+} не нормируются санитарными нормами (гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве», утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 19 января 2006 года.) Поэтому в расчетах вред причиненный почвам от выщелачивания Na^+ можно не учитывать.

2.3. Определение выщелачивания загрязняющих компонентов из отходов свинецсодержащего стекла

На примере выщелачивания ионов Na^+ из отходов натрий-кальциевого стекла выше было показано, что основной вклад в количество вымываемого компонента вносят мелкие фракции стекла. Поэтому для свинецсодержащего стекла было предложено исследовать процесс выщелачивания только на фракции менее 5 мм.

В качестве объекта исследования выбрали стеклобой электроннолучевых трубок от мониторов и телевизоров выпуска 1982-2000 годов выпуска общей массой 500 кг после отделения пластиковых и металлических включений и дробления до размера менее 5 мм на щековой дробилке [134]. Разделение стекла на фракции производили на ситах. Экстракцию соединений свинца (II) исследовали в дистиллированной воде и сантимолярных растворах гидроксида натрия и соляной кислоты.

Для определения Pb (II) использовали атомно-адсорбционный метод анализа, позволяющий определять содержание элемента вне зависимости от ионной формы. Исследования проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре модели ААС-3, измерение валового содержания свинца выполнено по методике ФР.1.31.207.03819, чувствительность по свинцу от 100 мкг на килограмм.

Известно, что разрушение поверхности стекол под воздействием водных растворов зависит преимущественно от состава стекла [135]. Так, если силикатные стекла прекращают растворение с течением времени вследствие образования на поверхности пленки гидратированной кремниевой кислоты и гидросиликатов

щелочноземельных металлов после вымывания ионов щелочных металлов, то, например, боратные и фосфатные стекла не образуют защитной пленки на поверхности и могут подвергаться глубокому гидролизу и разрушению. Поэтому на первом этапе необходимо оценить возможность торможения со временем процесса гидролиза свинецсодержащего стекла. Для этого в колонку из кварцевого стекла помещали фракцию $0,063 \div 0,01$ мм свинецсодержащего стекла в количестве 100 г и при комнатной температуре промывали вышеперечисленными тремя растворами. Каждые 10 мл полученного после колонки раствора элюента отдельно анализировали на содержание Pb (II). Результаты представлены на рис. 2.3.

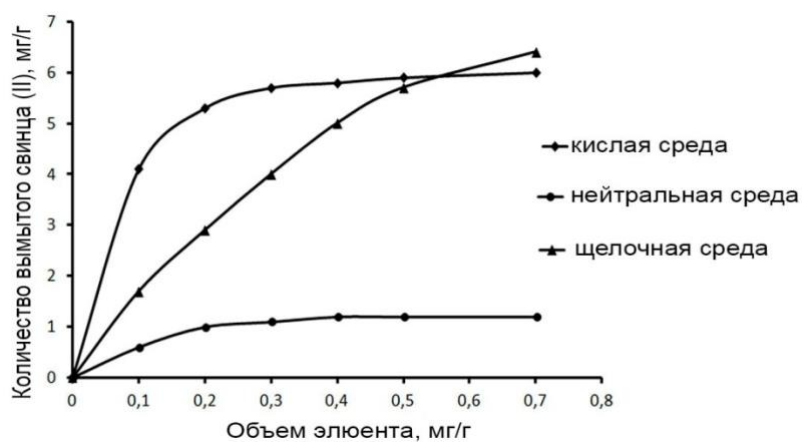


Рис. 2.3. Зависимость суммарного количества вымытого Pb (II), мг с грамма стекла от количества элюента, мл на грамм стекла.

Очевидно, что свинецсодержащее стекло электроннолучевых трубок по типу взаимодействия с водными растворами относится к типу силикатных стекол, то есть вымывание растворимых компонентов, в данном случае Pb (II) прекращается со временем после образования на поверхности защитной пленки гидратированной кремниевой кислоты.

Однако такой вид защиты поверхности стекла является недостаточно устойчивым в щелочных растворах. Действительно, прекращение вымывания свинца (II) в щелочном растворе происходит только после прохождения значительного количества элюента и не исключено, что разрушение стекла продолжается в незначительных количествах, выходящих за пределы чувствительности анализа. Этот факт можно, вероятно, объяснить растворимостью как оксида кремния, так и свинца (II) в щелочных растворах с образованием

соответствующих растворимых силикатов и плюмбитов. В отличие от натрий-кальциевого стекла, поверхность которого в процессе взаимодействия с водой покрывается через некоторое время нерастворимыми силикатами щелочноземельных элементов, преимущественно силиката кальция, в свинецсодержащем стекле оба основных оксидных компонента – SiO_2 и PbO могут образовывать в щелочной среде анионные растворимые формы.

Для выявления влияния дисперсности стекла на возможность миграции соединений свинца (II) в окружающую среду были проведены дополнительные эксперименты. Стекло после дробления разделили на шесть фракций методом ситования. Использовали сита с размером ячеек 0,063; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1 и 5 мм. Вследствие того, что поверхностные воды в естественных условиях могут иметь как кислотный, так и щелочной характер, исследования экстракции свинца (II) проводили в дистиллированной воде и сантимолярных растворах гидроксида натрия и соляной кислоты. Количество свинца (II) в полученных растворах оказалось пропорционально площади поверхности образцов, то есть обратному квадрату среднего размера частиц фракции. Полученные результаты представлены на рис. 2.4.

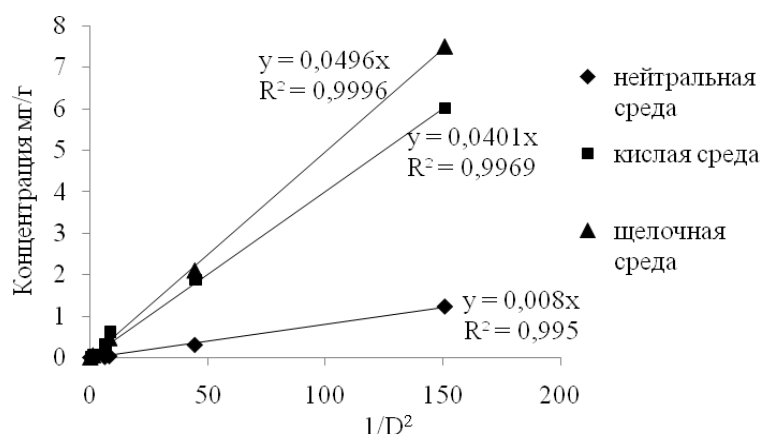


Рис. 2.4. Зависимость количества вымытых соединений свинца (II) в различных растворах от обратного квадрата среднего размера частиц фракции

Очевидно, что все данные описываются соответствующими линейными зависимостями, аналитическое выражение для которых представлено на рисунке вместе с величиной достоверности аппроксимации. Данный характер зависимости указывает на пропорциональность количества вымываемого свинца (II) площади

поверхности частиц стекла, то есть на выщелачивание только с поверхности материала. Также подтверждается отмеченный выше факт усиления процесса миграции соединений свинца (II) в водные объекты в случае сред, отличных от нейтральной.

Однако на практике кислотность вод полигонов ТКО, а также осадков и поверхностных вод может существенно отличаться от нейтральной и в соответствии с вышеупомянутой Методикой рекомендуется определять выщелачивание свинца (II), как в нейтральной, так и в кислой среде при $pH=4,8$. С целью достижения условий выщелачивания наиболее близких к условиям полигона ТКО для имитации транспортировки и складирования свинецсодержащее стекло электроннолучевых трубок дробили на щековой дробилке до размеров менее 10 мм.

Для этого стекло электроннолучевых трубок от мониторов и телевизоров выпуска 1982-2000 годов выпуска после механического отделения от пластиковых и металлических деталей было раздроблено на щековой дробилке до размеров менее 10 мм для имитации условий механического разрушения в условиях полигона. Полученные стеклянные гранулы в количестве 15 кг поместили в пластиковый контейнер и залили дистиллированной водой в объеме 30 литров. Параллельно проводили эксперимент по выщелачиванию свинца (II) в кислой среде буферного раствора. По истечении 30 суток растворы слили и определили количество вымытого свинца (II), которое составило для дистиллированной воды 0,056 мг свинца (II) с каждого грамма стекла электроннолучевых трубок или из тонны свинецсодержащего стекла выщелачивается 56 г свинца (II) в нейтральной среде. Эту величину использовали для определения ущерба от размещения отходов свинецсодержащего стекла в соответствии с (2.5.).

Считаем, что средняя плотность почвы составляет 1500 кг/м^3 . Тогда, с учетом высказанного выше предположения о сорбции свинца (II) в верхнем слое почвы в 20 см, весь свинец (II) в количестве 56 г после попадания в почву сорбируется в слое массой 300 кг. Концентрация свинца (II) в этом слое составит 186,7 мг/кг.

В соответствии с гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве», утвержденными

Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 19 января 2006 года.) для растворимых форм свинца (II) норматив ПДК составляет 6,0 мг/кг.

Значит по формуле 2.3. величина коэффициента $C=186,7/6,0=31,1$. Этому значению C , в соответствии с Методикой, $C3=5,0$.

Тогда для свинецсодержащего стекла $УЩ_{загр\text{ь}}=2600$ руб/т

Общий ущерб вреда, причиненного почвам свинецсодержащим стеклом

$$УЩ=5200+2600=7800 \text{ руб/т}$$

2.4. Ущерб от складирования отходов стекла в окружающей среде

Таким образом, экологическая нагрузка отходов стекла приводит к образованию вреда, причиненного почвам, как объекту окружающей среды. Для натрий-кальциевого стекла удельный вред составляет 5200 рублей на тонну стекла и возникает в результате порчи почв при их захламлении.

В случае свинецсодержащего свинца размер ущерба дополнительно обусловлен выщелачиванием свинца (II) и составляет суммарно 7800 рублей на тонну стекла. Причем если для натрий-кальциевого стекла величина ущерба определяется ущербом от размещения отходов стекла и в нем отсутствует составляющая от загрязнения почв выщелачиваемым компонентом, то для свинецсодержащего стекла на величину ущерба влияют как ущерб от размещения отходов, так и ущерб от загрязнения почвы.

2.5. Выводы по главе 2.

В результате анализа литературных данных, проведенных экспериментов по выщелачиванию компонентов из отходов стекла и расчетов по известным методикам установлено, что отходы в виде натрий-кальциевого стекла и свинецсодержащего стекла наносят ущерб окружающей среде. Решением проблемы по предотвращению этого ущерба может быть вторичная переработка отходов стекла.

Если для натрий-кальциевого стекла величина ущерба определяется только ущербом от размещения отходов, то для свинецсодержащего стекла на величину ущерба влияют как ущерб от размещения отходов, так и ущерб от загрязнения почвы. Для натрий-кальциевого стекла удельный вред составляет 5200 рублей на

тонну стекла и возникает в результате порчи почв при их захламлении. В случае свинецсодержащего свинца размер ущерба дополнительно обусловлен выщелачиванием свинца (II) и составляет суммарно 7800 рублей на тонну стекла.

В результате экспериментов было установлено, что характерным и специфичным свойством стеклобоя является выщелачивание или ионообменные свойства поверхности материала. Причем измельчение стекла приводит к ярко выраженному росту количественных показателей ионного обмена. Это обстоятельство позволяет отнести ионообменные свойства отходов стекла к специфическим свойствам этого вида отходов наряду с таким свойством, как пиропластичность. Поэтому для раскрытия ресурсного потенциала отходов стекла и поиска рационального метода вторичного использования отходов стекла представляется перспективным опираться на эти его свойства.

Глава 3. Вяжущие композиции на основе отходов стекла

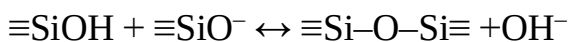
Отходы стекла имеют переменный химический состав, широкий интервал размягчения и низкую химическую активность, а при термической обработке могут переходить в кристаллическое состояние. Эти свойства отходов стекла, как сырья осложняют разработку процессов получения из него востребованных материалов и изделий.

Тем не менее, выше было показано, что всем стеклам присуще выщелачивание поверхностного слоя, связанное с выделением в раствор щелочных ионов и образовании на поверхности стекла пленки гидратированного оксида кремния. С ростом дисперсности это явление проявляется более интенсивно. Именно ионообменные свойства поверхности стекла было предложено взять за основу для разработки технологии вторичного использования отходов стекла.

3.1. Вяжущие композиции на основе натрий-кальциевых стекол

При определении воздействия отходов стекла на окружающую среду было установлено, что натрий-кальциевое стекло в дисперсном состоянии легко подвергается ионному обмену с образованием на поверхности химически активной фазы гидратированного оксида кремния (поликремниевой кислоты). Для всех исследованных типов стекол количество вымываемого Na^+ представляет существенную величину при дисперсности частиц менее примерно 0,1 мм. Полученное стекло с ионно модифицированной поверхностью по реакции $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ с точки зрения теории ионного обмена можно называть Н-стеклом и по внешнему виду оно неотлично от исходного порошка стекла.

Процесс полимеризации силикат-ионов и, в частности, жидкого стекла, описывается в общем виде уравнением:



Наличие в системе бренстедовской кислоты смещает равновесие вправо вследствие связывания гидроксо-групп, что приводит к образованию геля, сначала вблизи поверхности такого ионообменно-модифицированного стекла, а затем по всему объему. Результатом процесса будет отверждение композиции и получение материала с высокими структурно-механическими свойствами.

Такой механизм отверждения композиции из Н-стекла и раствора жидкого стекла подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 3.1.).

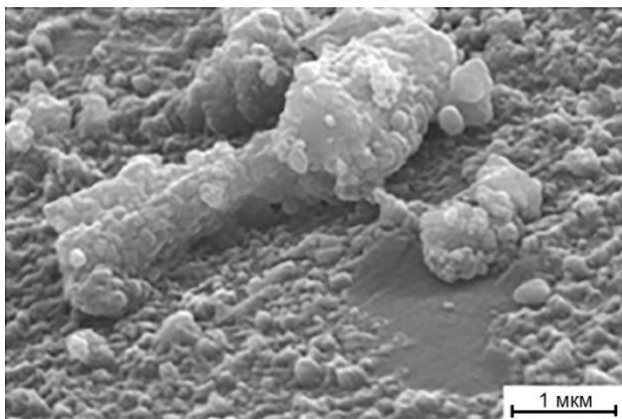


Рис. 3.1. Структура поверхности ионообменно-модифицированного стекла после выдержки в растворе силиката натрия

На рис. 3.1. видно, что вблизи поверхности Н-стекла, являющейся бренстедовской кислотой, происходит образование геля солей поликремниевых кислот. В том случае, если в композиции имеется материал с высокой удельной поверхностью, например порошок стекла, то процесс образования геля со временем захватывает весь межзерновой объем и в конечном виде твердый гель заполняет все пространство между зернами порошка, как это видно на рис 3.2.

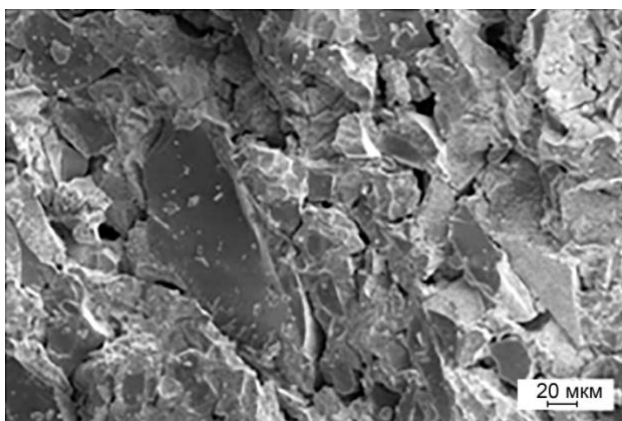


Рис. 3.2. Структура скола композиционного материала, полученного из ионнообменно-модифицированного стекла и раствора жидкого стекла

Поэтому можно предположить, что композиции на основе Н-стекла и раствора жидкого стекла будут обладать вяжущими свойствами. Экспериментально была доказана правильность такого предположения. Зависимость изменения прочности композиций Н-стекла с раствором жидкого стекла представлена на рис. 3.3.

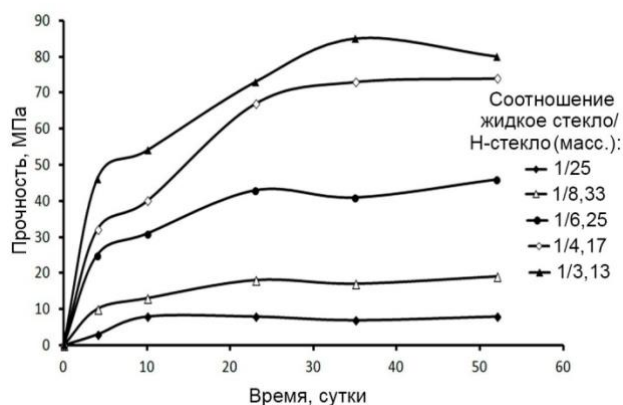


Рис. 3.3. Зависимость прочности при сжатии от времени для вязущих композиций при 60°C для различного соотношения компонентов

Полученные данные говорят о возможности создания на основе ионно-модифицированного дисперсного стекла и раствора жидкого стекла вязущих композиций, обладающих высоко прочностью. Причем невысокая ионообменная емкость не является препятствием для обеспечения приемлемых прочностных характеристик.

Найденное решение может быть применимо для переработки отходов стекла в вязущие композиции и готовые строительные изделия по аналогии с применением других вязущих композиций [136]. Следует отметить, что предлагаемые изделия имеют несомненное преимущество перед наиболее широко применяемыми в строительстве бетонных композициях на основе портландцемента вследствие белого цвета и соответствующей возможности окрашивания получаемых изделий. Примеры таких изделий представлены на рис. 3.4.



Рис. 3.4. Фото изделий, полученных из отходов стекла заливкой в формы композиции из ионно-модифицированного дисперсного стекла раствора жидкого стекла с пигментами

Таким образом, было установлено, что ионообменные свойства поверхности любых видов отходов натрий-кальциевого стекла могут быть положены в основу утилизации стекла, в форме вяжущих композиций для создания композиционных материалов.

Для подтверждения предположения о возможности создания вяжущих композиций на основе ионообменных свойств стекол, были исследованы и свинецсодержащие стекла, представляющие собой отход электронной промышленности и практически не утилизируемые в настоящее время.

3.2. Вяжущие свойства свинецсодержащих стекол

Соединения свинца (II), в том числе и свинецсодержащие стекла, обладают амфотерными свойствами, а значит, могут быть использованы вместо аморфного оксида кремния для создания вяжущих материалов. Причем растворение поверхности стекла должно происходить, как в кислой, так и в щелочной среде, как было показано выше.

Исходя из наблюдаемой ионообменной активности дисперсного свинецсодержащего стекла в щелочной среде, можно предположить, что в этих условиях такой порошок можно рассматривать, как брэнстедовскую кислоту. Поэтому было высказано предположение, что дисперсное свинецсодержащее стекло не нуждается в ионном обмене поверхности для обеспечения вяжущих свойств в композиции с раствором жидкого стекла. Правильность такого предположения была подтверждена экспериментально (рис. 3.5).

Для этого свинецсодержащий стеклобой электроннолучевых трубок дробили в шаровой мельнице до прохождения через сито 100 мк, смешивали с водным раствором жидкого стекла до образования пасты. Пасту заливали в формы и помещали в термостат при 80°C, периодически измеряли прочность на сжатие у полученных образцов. Для изготовления вяжущих композиций методом полусухого прессования применяли пресс РГПР. Прочность изготовленных образцов измеряли на прессе ПГМ - 100МГ4.

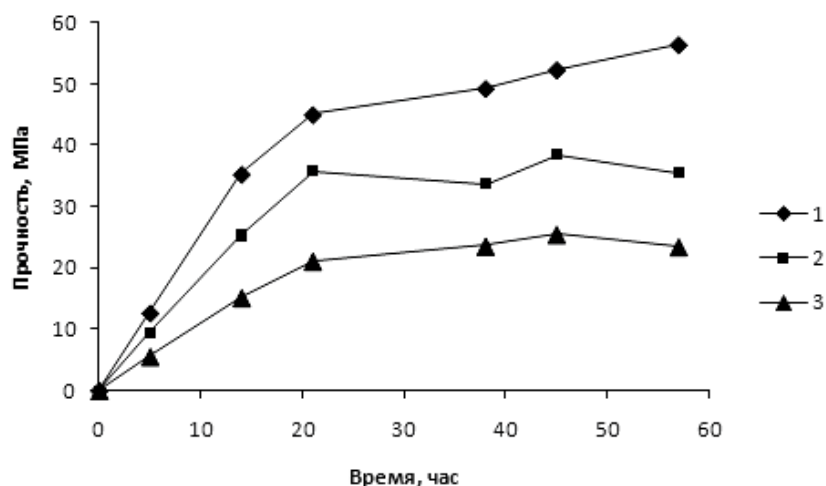


Рис. 3.5. Прочность на сжатие (МПа) композиций из порошка свинецсодержащего стекла и водных растворов жидкого стекла от времени (час.) при различном разбавлении жидкого стекла водой. Отношение – жидкое стекло плотностью 1,45 г/мл к воде (об.): 1 – 2:1; 2 – 1:1; 3 – 1:2.

Очевидно, что свинецсодержащее стекло в этом случае ведет себя как бренстедовская кислота и приводит к гелеобразованию в растворе силиката с последующим отверждением композиции.

3.4. Выводы по главе

Исследованы различные натрий-кальциевые стекла и установлено, что всем образцам в дисперсном состоянии присущи вяжущие свойства при затворении раствором силиката натрия. Выявлены физико-химические свойства дисперсного стекла для направленного получения вяжущих композиций с заданными свойствами. Установлено, что из стекол в дисперсном состоянии в результате ионного обмена возможно образование кислот бренстедовского типа, которые, в свою очередь, могут участвовать в золь-гель процессе отверждения композиции дисперсного стекла в присутствии жидкого стекла.

Определены специфичные ресурсные свойства стеклобоя, такие как ионообменная активность в дисперсном состоянии и трмопластичность, отличающие его от других отходов. Емкость натрий-кальциевого силикатного стекла при дисперсности стекла менее 0,04 мм достигает 0,5-0,7 мг Na^+ на грамм стекла. Показано, что силикатное свинецсодержащее стекло при дисперсности менее 0,063 мм в щелочной среде выделяет с поверхности до 7,5 мг Pb (II) на грамм

стекла и 6,5 мг Pb (II) на грамм стекла в кислой. Доказано, что ионообменной емкости достаточно для создания на основе дисперсного стекла вяжущей композиции и ее отверждения.

Ионообменные свойства стекол могут быть положены в основу утилизации стекла, как вторичного материального ресурса для создания вяжущих композиций и композиционных материалов. Наличие в составе композиционных материалов на основе дисперсных стекол термопластичного компонента, стекла, и воды в различных химических формах дает основание предположить, что при термообработке материала пары удаляющейся воды могут привести к получению материалов с ячеистой макроструктурой.

Глава 4. Термообработка композиционных материалов на основе дисперсного стекла

Полученные из дисперсного стекла и жидкого стекла композиционные материалы содержат в своем составе полисиликатные ионы и воду в различных формах – от физической и кристаллогидратной до химически связанной. Поэтому можно предположить, что термическая обработка композиционных материалов приведет к удалению воды в широком температурном интервале.

С другой стороны, заполнителем в композиционном материале выступает стекло, то есть материал, обладающий широким температурным интервалом размягчения и термопластичными свойствами. Можно предположить, что термическая обработка композиционного материала приведет к образованию выделения воды в температурном интервале, достаточно широком, чтоб захватить область термопластичности. Тогда, учитывая, что газоплотная структура материала препятствует диффузионному удалению паров воды, можно предположить, что в процессе термообработки материал приобретет ячеистую структуру, характерную для пен. Эти предположения были проверены экспериментально.

4.1. Термообработка ионно-модифицированного стекла

Ионно-модифицированное дисперсное стекло с проведенным на его поверхности обменом $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ можно рассматривать как композиционный материал со слоем активного гидратированного оксида кремния на поверхности. Для определения термической диссоциации полученного материала с удалением с поверхности паров воды автором работы были проведены термогравиметрические исследования.

Для исследования термической устойчивости катионообменно замещенного дисперсного стекла ионы Na^+ отмывали в 0,1 М соляной кислоте до отсутствия ионов Na^+ в пробе, определяемой фотометрически. Порошок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при 363 К. Суммарное количество ионов Na^+ , отмытое с поверхности дисперсного стекла в данных условиях составило 2,26 мг на грамм дисперсного стекла. Результаты представлены на рис. 4.1.

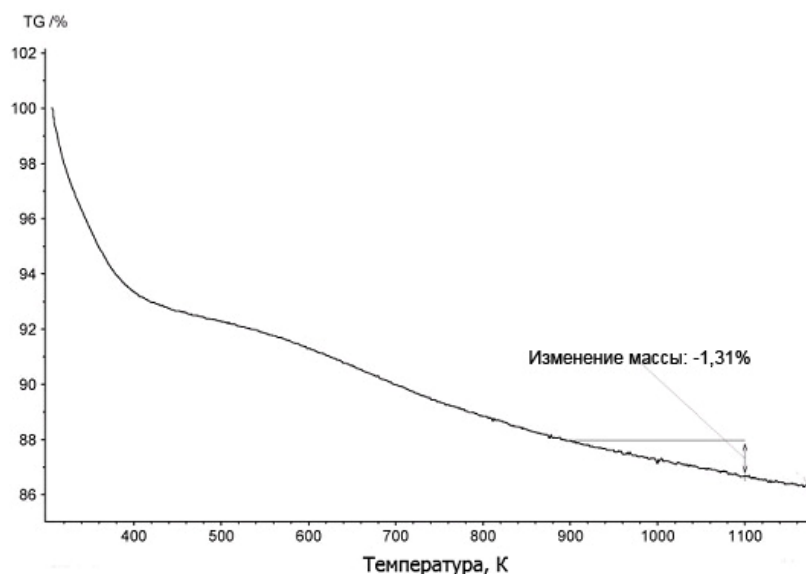


Рис. 4.1. Термогравиметрический анализ ионно модифицированного образца дисперсного натрий-кальциевого силикатного стекла

Установлено, что ионообменно модифицированное стекло отщепляет воду во всем интервале исследованных температур. Особый интерес представляет температурный интервал $650\div 850^{\circ}\text{C}$, так как именно при таких температурах стекло находится в пиропластичном состоянии и обладает вязкостью, пригодной для синтеза пеностекла. Анализ показывает, что потеря массы в данном температурном интервале составляет 1,31 масс. %, что соответствует 13,1 г паров воды на килограмм дисперсного стекла (согласно фундаментальному уравнению Менделеева-Клайперона). В этом случае, если допустить подчинение паров воды закону идеального газа, то объем паров выделенной в данном интервале температур газообразной воды составит при атмосферном давлении не менее 50 литров. При использовании всего выделившегося газа для вспенивания композиции удельная масса последней составит 20 кг/м^3 , что на порядок ниже, чем у производимого в промышленных масштабах пеностекла. Поэтому можно заключить, что лимитирующим фактором в процессе вспенивания гидратированных дисперсных стекол является не количество выделяющегося газа, а проницаемость создаваемой композиции. Однако ионообменно модифицированное дисперсное стекло содержит на поверхности частиц слой поликремниевых кислот, переходящих по мере нагрева в оксид кремния, препятствующий спеканию порошка вследствие высокой температуры плавления.

Поэтому выделяющиеся пары воды беспрепятственно выходят из композиции, не вспенивая ее.

Общим техническим решением задачи создания газонаполненного материала, позволяющим предотвратить свободное удаление газов из композиции, может стать создание на этапе приготовления газоплотного материала (тяжелого полупродукта), пластичного при повышении температуры. Именно по такому пути пошли при синтезе напряженного полистирола в производстве пенополистирола [137].

Поэтому создание композиционного материала на основе Н-стекла и метасиликата натрия позволяет создать газоплотную композицию, которая не только будет выделять воду в интервале термопластичности, но и вспениваться вследствие газоплотности.

4.2. Термообработка материалов из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия

По своему строению ионообменное натрий-кальциевое Н-стекло представляет собой дисперсное стекло с тонкой пленкой гидратированного оксида кремния на поверхности. Создание такой пленки требует дополнительной технологической операции ионного обмена, поэтому было предложено заменить ее на внесение в систему искусственного аморфного оксида кремния в форме силикагеля. Действительно, силикагель может выступать при взаимодействии с жидким стеклом, как брэнстедовская кислота, вызывая полимеризацию силикатов и придавая вяжущие свойства композиции.

Действительно, данные термогравиметрии подтверждают выделение паров воды из композиции аморфного оксида кремния и гидроксида натрия вплоть до температуры 850°C (рис.4.2). Образец теряет массу в количестве 0,09 масс.% в интервале температур 700÷850°C, то есть в температурной области термопластичности силикатного натрий-кальциевого стекла.

Для оценки воздействия силикатного модуля на газообразование в области термопластичности стекла были проведены термогравиметрические исследования. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.3. Количества образующегося

газообразного продукта во всех случаях достаточно для получения продуктов ячеистой структуры типа пеностекла и с ростом количества натрия в продукте растет и количество выделяющихся паров в интервале термопластичности.

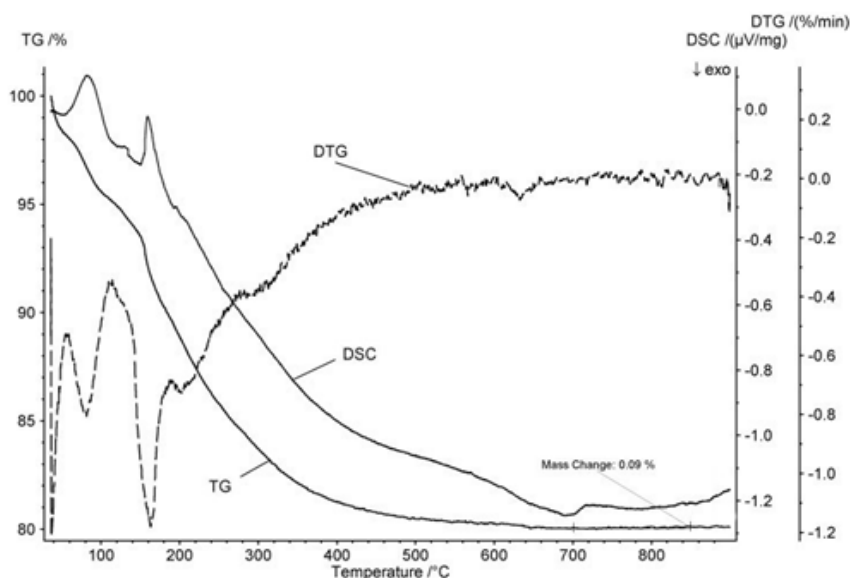


Рис. 4.2. Результаты термогравиметрического анализа смеси силикагеля и водного раствора гидроксида натрия. Масса навески 6,66 мг; силикатный модуль 6,67; образец выдержан сутки при 80°C; скорость нагрева 10 град/мин

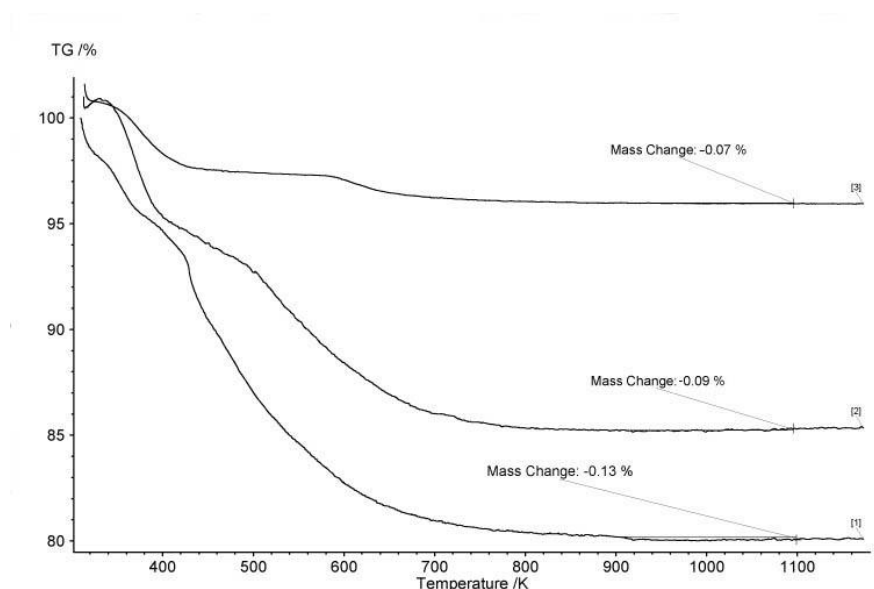


Рис. 4.3. Термогравиметрический анализ композиций силикагеля и гидроксида натрия. Отношение в исходной композиции силикагель/NaOH соответственно: 1 – 1/0,20; 2 – 1/0,15; 3 – 1/0,10

Для максимально полного взаимодействия аморфного оксида кремния с гидроксидом натрия необходимо использование материала с максимально развитой поверхностью, что обеспечивается либо высокой дисперсностью, либо развитой пористой структурой.

Для снижения растворимости в воде получаемого натриевого силикатного стекла обычным решением является добавление соединений кальция или алюминия. Вследствие того, что прикладной задачей данного исследования ставится получение технического продукта – пеностекла, то оптимальным решением с экономической точки зрения является использование в качестве сырья природного аморфного оксида кремния, уже содержащего в своем составе вышеуказанные компоненты. Природными минералами, удовлетворяющими поставленным условиям, являются диатомит и трепел. В данном исследовании использовался трепел Потанинского месторождения (Челябинская область).

Электронномикроскопические исследования трепела Потанинского месторождения демонстрируют происхождение материала из диатомовых микроорганизмов, без наличия явно выраженных кристаллических включений (рис. 4.4).

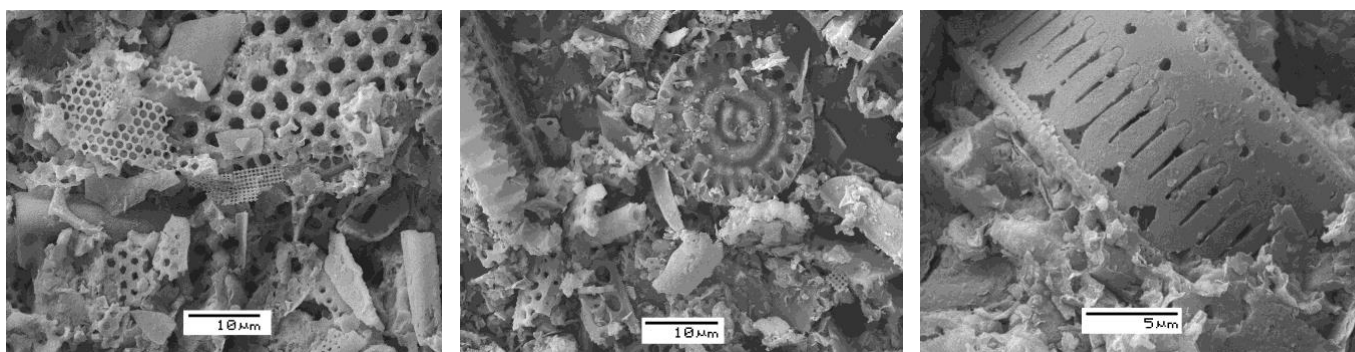


Рис. 4.4. Фотографии структуры исходного трепела Потанинского месторождения

Рентгенофазовый анализ силикагеля марки КСКГ ожидаемо показал отсутствие кристаллических фаз в материале. Исследованные трепела обладают в своей основе рентгеноаморфной структурой, но прослеживаются включения кристаллической фазы. На рис. 4.5. представлены результаты рентгенофазового анализа трепела. На фоне единого размытого широкого пика, соответствующего аморфной структуре материала, выделяется несколько пиков, которые все идентифицируются, как относящиеся к α -кварцу. Вероятно, размеры кристаллических включений меньше разрешающей способности метода, либо в

кристаллическую фазу перешли некоторые из диатомовых образований.

Очевидно, что высокоразвитая пористая структура трепела, характеризующаяся транспортными порами менее 0,2 мк, делает доступной всю внутреннюю поверхность материала. В результате реакция образования гидратированных полисиликатов натрия проходит полностью и практически не оставляет свободного оксида кремния в объеме. Процесс образования гидратированных полисиликатов вероятно начинается в участках трепела, состоящих преимущественно из аморфного оксида кремния и только после взаимодействия основной массы аморфного оксида кремния процесс переходит и на участки с кристаллическим материалом. Эта особенность наблюдается при рассмотрении SEM снимков трепела незначительным количеством в сырье гидроксида натрия и при малых температурах обработки (рис. 4.5).

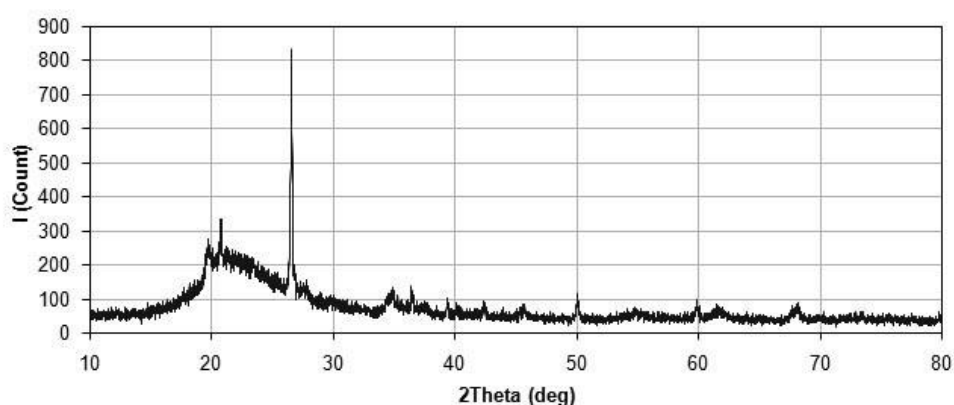


Рис. 4.5. Рентгенограмма трепела. Излучение α_{Cu}

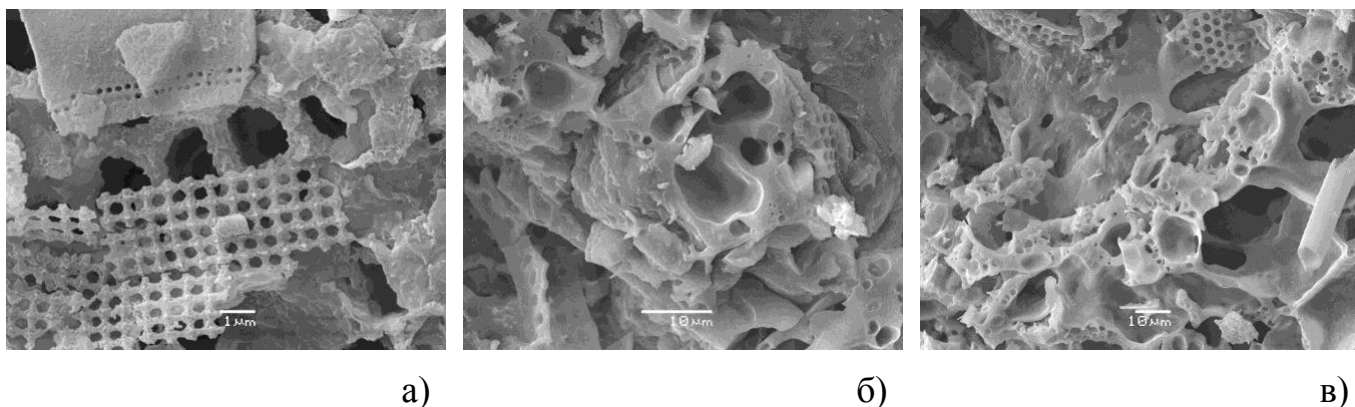


Рис. 4.6. Фотографии структуры образцов продукта из трепела Потанинского месторождения и гидроксида натрия с отношением (масс.) 1/0,10 термообработанного при: а) 600°; б) 700°С; в) 800°С

На фотографиях видно, что при термической обработке образца при относительно невысокой температуре не приводит к видимым изменениям структуры трепела (рис. 4.6.а). Увеличение температуры обработки приводит к локальным очагам образования расплава и формированию ячеистых структур с явными участками образования газовых пузырей в расплаве в условиях термопластичного синтеза стекла (рис. 4.6.б). При этом участки с решетчатыми структурами диатомовых микроорганизмов вероятно имеют кристаллическое строение и не подвержены воздействию гидроксида натрия и силикатообразованию (рис. 4.6.в). Наконец увеличение температуры обработки до 800°C приводит к снижению вязкости расплава и растеканию ячеистых образований в термопластичном состоянии. При этом отмеченные выше решетчатые диатомитовые структуры остаются неизменными и не переходят в термопластичное состояние.

Можно предположить, что увеличение доли гидроксида натрия в исходной композиции приведет к более интенсивному силикатообразованию, переходу в термопластичное состояние и менее активных форм оксида кремния и, в конечном счете, получению однородного по макроструктуре ячеистого материала [138].

Действительно, изменение соотношения диатомита к гидроксиду натрия до 1/0,2 масс. приводит к формированию структуры, показанной на рис. 4.7.

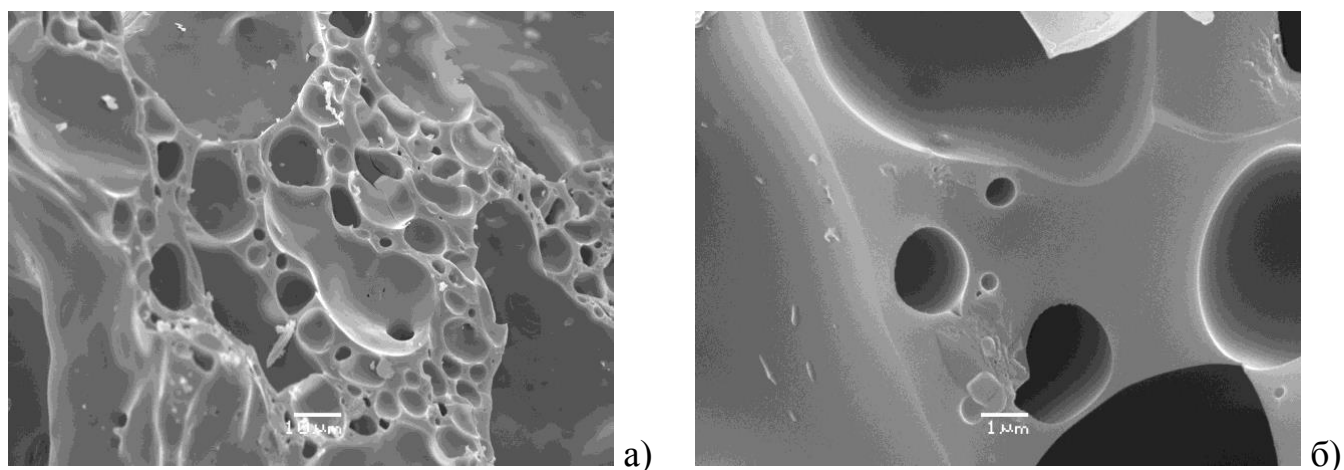


Рис. 4.7. Электронномикроскопические фотографии скола пеносиликатного материала, полученного из трепела и гидроксида натрия при отношении (масс.) 1/0,2

Видно, что даже в перемычках между крупными пузырями происходит активное газообразование. То есть процесс стеклообразования и соответствующего ему газовыделения охватывает весь материал. Композиции, содержащие 15-20 масс. % гидроксида натрия с трепелом действительно показали способность к образованию ячеистых структур [139]. Вследствие того, что газовыделение происходит из химически однородной пасты полисиликатов, то распределение газообразных включений можно наблюдать вплоть до линейных размеров наноуровня. На снимках видны газовые включения в первичных силикатных перегородках.

В результате, процесс получения гидратированных полисиликатов натрия протекает глубоко и вовлекает весь материал. В этом легко убедиться при рассмотрении рис. 4.8, на котором представлено фото скола материала после термической обработки.

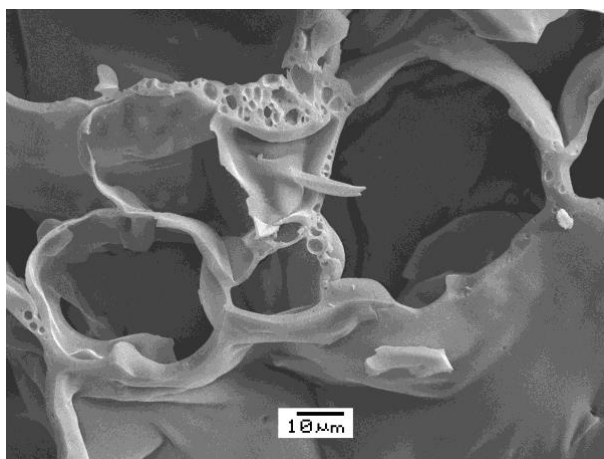


Рис. 4.8. Фотография скола материала, полученного из трепела и гидроксида натрия в соотношении (масс.) 1/0,2 после термообработки при 720°C

На снимке видно, что даже внутри перемычек между крупными ячейками наблюдается активное образование газов и в процесс стеклообразования и сопутствующего ему выделения газа в виде воды из гидроксо-групп, вовлечен весь материал.

Поэтому возможно получение материалов ячеистой структуры без использования готового стекла в качестве сырья – только из аморфного оксида кремния, например, в виде трепела, и гидроксида натрия.

Процесс удаления воды при температурах 650-850°C можно одновременно рассматривать и как варку стекла, всегда сопровождающуюся газовыделением. Однако обычно варку стекла проводят при температурах выше на 300-500°C. Поэтому следует определить, насколько глубоко прошел процесс силикатообразования в полученном материале и аналогичен ли он по своим физико-химическим характеристикам силикатному стеклу, получаемому традиционным способом. Вследствие рентгеноаморфной структуры получаемого материала, полноту силикатообразования определяли стандартным методом по анализу на силикатный распад по ГОСТ 8269.0-97. Для исследования использовали композиции с содержанием 16,7 масс.% гидроксида натрия в смеси с трепелом. Размер сырцовых гранул 3-5 мм. Термообработку гидратированных силикатов проводили при 760°C во вращающейся тупиковой печи. Параллельно определяли насыпную плотность готового продукта. Результаты представлены на рис. 4.9.

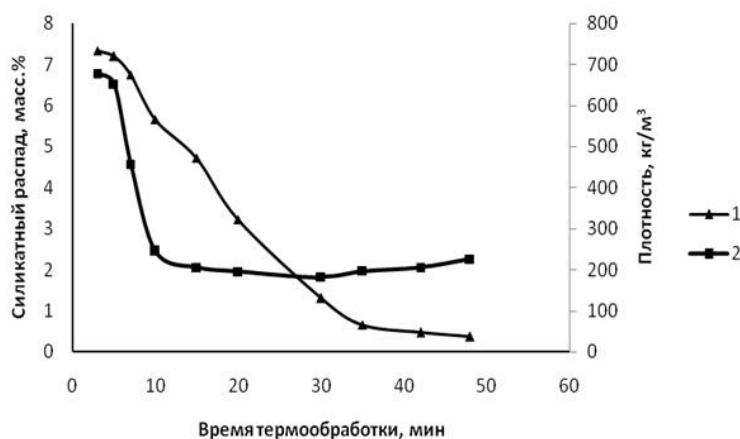


Рис. 4.9. Зависимость силикатного распада (1) гранулированного пеносиликатного материала (масс. %) и насыпной плотности материала (кг/м³) (2) от времени термообработки (мин.)

Полученные результаты свидетельствуют, что процесс получения пеностекла носит сложный характер. Несмотря на кажущееся получение готового продукта за достаточно короткий интервал времени, реально в системе продолжают протекать физико-химические процессы силикатообразования. Фактически продукт, получаемый на в течение первых 10-20 минут, несмотря на кажущееся сходство с пеностеклом, на самом деле, представляет собой композицию в которой происходит процесс стекловарения и силикатообразования.

В результате появляется возможность одновременного синтеза стекла и его заполнения газами, образующимися при стекловарении. Но необходимо учитывать, что лимитирующей стадией процесса прямого синтеза пеностекла будет силикатообразование. Поэтому вопросы использования гранулированного пеностекла на основе прямого синтеза из гидратированных полисиликатов в композиции с портландцементными бетонами должны решаться с учетом возможной щелочно-силикатной реакции [140].

Можно предположить, что замена части силикатной композиции на уже готовое натрий-кальциевое силикатное стекло позволит существенно ускорить процесс силикатообразования и получения готового продукта. Кроме того, выявленная особенность синтеза стекла из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия при достаточном газообразовании для образования газонаполненного материала открывает перспективу вторичного использования несортowego стекла. Действительно, если рассматривать дисперсное готовое стекло исключительно как наполнитель в матрице из геля гидратированных полисиликатов, то при нагревании процесс газообразования будет иметь минимальную зависимость от вида и термических характеристик заполнителя.

Вследствие газовыделения в любом, сколь угодно малом объеме, появляется возможность производства мелкогранулированного материала по простой технологии. В этом случае размер готовых гранул ограничивается только дисперсностью используемой разделительной среды (опудривателя) при термообработке. Так, на рис. 4.10. представлена фотография материала с размером гранул около 500 мк, полученных данным способом. Насыпная плотность полученного материала зависит от фракции, изменяется в пределах от 180 кг/м³ для фракции крупнее 2 мм до 450 кг/м³ для фракции менее 200 мк.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что необходимыми условиями прямого синтеза пеностеклянных материалов из природных силикатов является аморфная форма сырьевого оксида кремния и наличие в нем наноразмерной транспортной пористости.

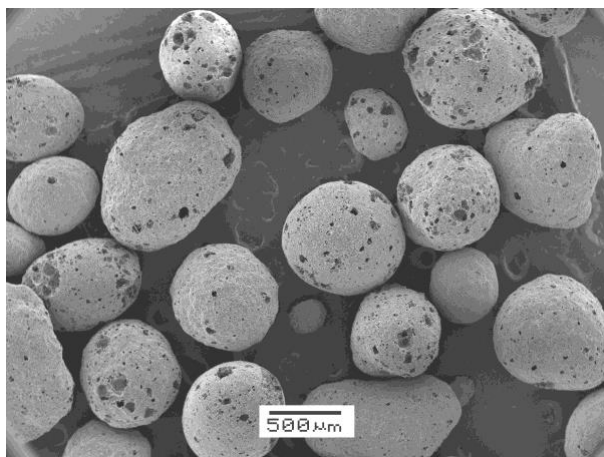


Рис.4.10. Материал полученный термообработкой гидратированного полисиликата натрия

Недостатком технологии такого материала будет использование первичных ресурсов. Однако если рассматривать дисперсное стекло, полученное из отходов, как наполнитель в матрице из геля гидратированных полисиликатов, то при нагревании процесс газообразования будет иметь минимальную зависимость от вида и термических характеристик заполнителя и процесс газообразования определяется исключительно синтезом силикатов и стекла из связки гидратированных полисиликатов, полученных из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия.

4.3. Термообработка материалов из дисперсного стекла, аморфного оксида кремния и гидроксида натрия

Выше было показано, что применение в качестве сырья натрийкальциевого силикатного стекла в технологии вяжущих композиционных материалов представляется вполне возможным – вообще многие аморфные силикатные материалы в дисперсном состоянии используются как вяжущие или как сырье для их производства. Применение отходов стекла в качестве сырья представляет экономический интерес для снижения себестоимости продукта, а с экологической точки зрения – для снижения воздействия массы отходов антропогенного происхождения на окружающую среду [141].

Кроме того, натриевое силикатное стекло может быть синтезировано из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия при относительно низких для стеклообразования температурах, не выше 900°C [142]. Причем гидроксид натрия

может в этом случае служить источником газообразования для вспенивания композиции [143].

Для проверки этого положения на поверхность дисперсного стекла был нанесен слой полисиликата натрия, полученный из трепела и гидроксида. Соотношение (масс.) компонентов составляло 100/5/1. Фотография сканирующей электронной микроскопии полученного образца до и после термообработки при 620 °С представлена на рис. 4.11.

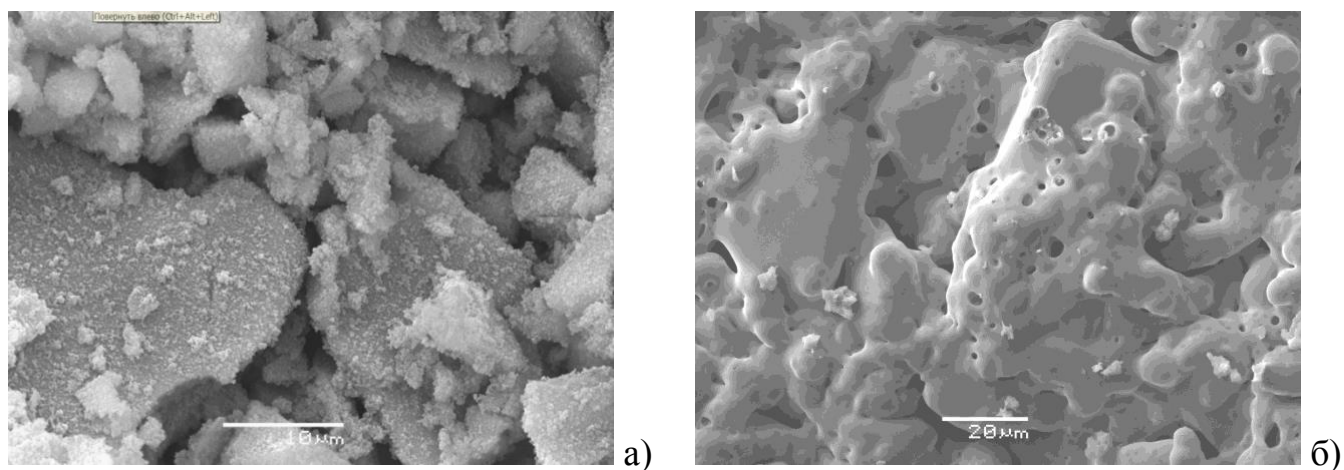


Рис. 4.11. Фотографии дисперсного стекла, покрытого слоем гидросиликатов до (а) и после (б) термообработки

Отчетливо прослеживается образование равномерного оплавленного слоя, обволакивающего первичные зерна дисперсного стекла и образование газовых пузырей в этом слое после термообработки. Характерной особенностью процесса является независимость газообразования от природы частиц подложки, которые после термообработки остаются в неизменном виде.

Увеличение доли полисиликата натрия в исходной композиции позволяет заполнить все пространство между зернами стекла и сделать композицию газоплотной. На рис. 4.12 представлены электронномикроскопические фотографии образца, полученного из композиции дисперсного стекла, трепела и гидроксида натрия в соотношении (масс.) 100/20/5.

На левой фотографии прослеживается как минимум два фрагмента сохранившейся структуры диатомовых микроорганизмов, не подвергнутые реакции силикатообразования. Это дисковое образование в левой части снимка и сотовая структура – в верхней правой части. Вероятно, эти участки не подвержены реакции

силикатообразования вследствие меньшей реакционной способности, чем основная часть материала. Можно предположить, что эти участки и представляют собой материал в фазе α -кварца, который был отмечен ранее рентгеноструктурным анализом в трепеле. Однако большая часть трепела несомненно реагирует и образует связку полисиликата натрия, в которую встроены частицы дисперсного стекла, что хорошо видно на правом снимке и в этом случае связка полисиликата натрия заполняет все межзерновое пространство между частицами дисперсного стекла.

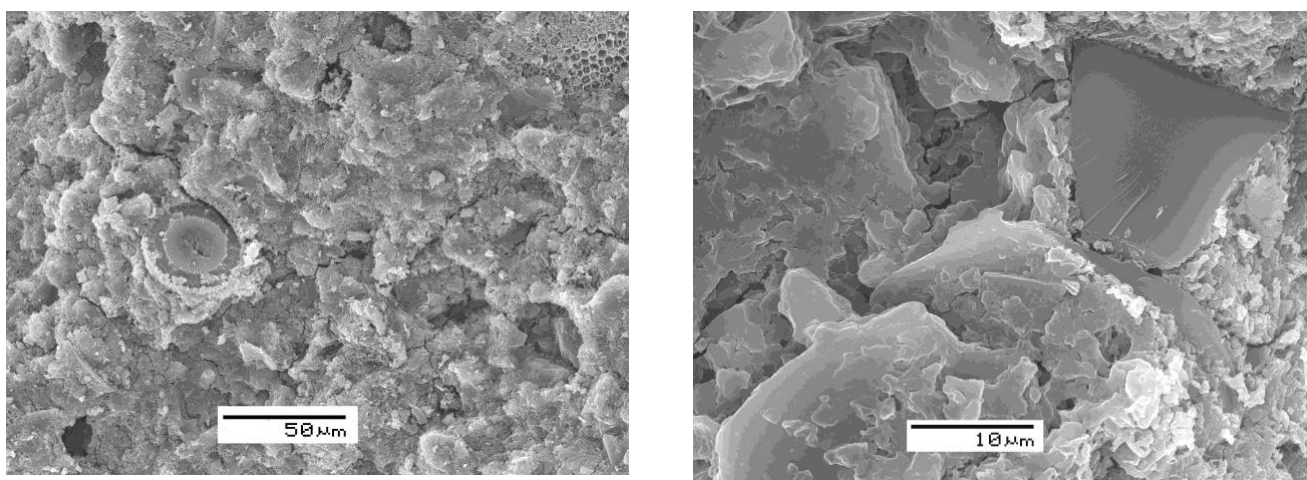


Рис. 4.12. Фотографии скола композиционного материала, полученного из композиции дисперсного стекла, трепела и гидроксида натрия в соотношении (масс.) 100/20/5

Можно предположить, что по мере отверждения композиции и набора прочности, материал будет становиться все более газоплотным и легче вспениваться в термопластичном состоянии. Это предположение подтверждается проведенными экспериментами, результаты которых представлены на рис. 4.13.

Для проверки этого предположения несортной стеклобой был диспергирован в шаровой мельнице до размера частиц менее 100 мк. Из порошка стекла и водной пасты полисиликатов была изготовлена паста, которая была прогрета при температуре 60°C для проведения реакции силикатообразования.

В результате образования гидратированного полисиликата натрия газоплотная композиция по мере протекания процесса способна при термообработке вспениваться выделяющимися парами воды и образовывать ячеистый материал. В случае термообработки композиции из дисперсного стекла и полисиликата,

синтезированного из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия часть материала уже находится в пиропластичном состоянии, что, при допущении образования газоплотной композиции, приводит к вспениванию всей композиции. Дополнительное стекло в этом случае слабо влияет на свойства получаемого материала, что делает процесс перспективным с точки зрения технологии утилизации несортowego стеклoбoя и малой чувствительности к составу сырья.

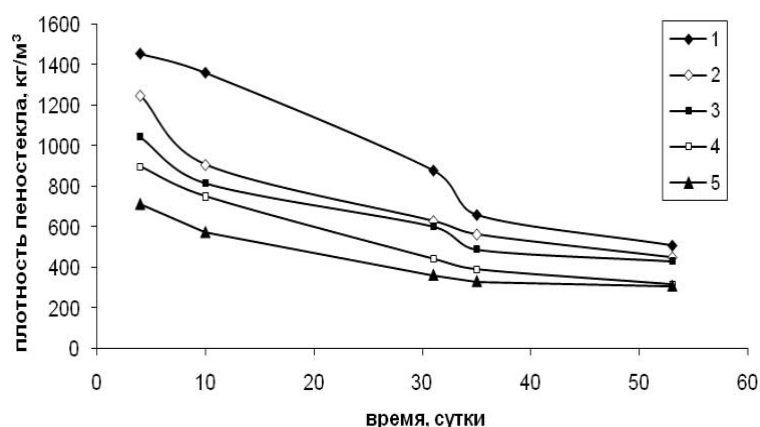


Рис. 4.13. Зависимость кажущейся плотности пеностекла (кг/м^3), полученного при термообработке вяжущих композиций, от времени твердения вяжущих (сутки) при 60°C . Соотношение в вяжущей композиции (масс.) жидкое стекло/стекло: 1 – 0,04; 2 – 0,12; 3 – 0,16; 4 – 0,24; 5 – 0,32.

Для термогравиметрического анализа был приготовлен образец, содержащий на 100 г дисперсного натрий-кальциевого силикатного стекла из смешанной тарной партии дополнительно 20 г дисперсного силикагеля крупнопористого и 4 г гидроксида натрия. Влажность пасты составляла 15 масс.%. Термогравиметрический анализ проводили на приборе NETZSCH. Результаты анализа приведены на рис. 4.14.

После удаления физической воды до $190\text{--}210^\circ\text{C}$ происходит постепенное снижение массы образца, обусловленное удалением кристаллизационной воды и гидроксо-групп. При этом в интервале температур $620\text{--}720^\circ\text{C}$ процесс газовыделения заметно активизируется с максимумом при $660,5^\circ\text{C}$. Это явление может быть объяснено только окончанием формирования безводной структуры стеклообразного силиката. При таких температурах дисперсное стекло,

образующее основу исходного композиционного уже находится в термопластичном состоянии.

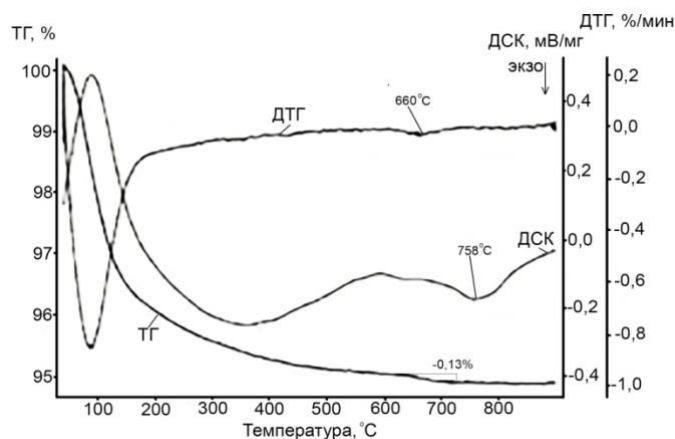


Рис. 4.14. Результаты термогравиметрического анализа композиционного сырьевого материала

Дополнительно следует отметить слабый экзотермический эффект с максимумом при 758,1°C, который может быть объяснен кристаллизацией полученного материала.

В результате появляется возможность создания ячеистых материалов на принципиально новой химической и технологической основе, когда используется для газообразования процесс синтеза стекла с выделением паров воды. Высокий силикатный модуль композиции позволяет предположить как высокую устойчивость к щелочно-силикатному взаимодействию при использовании получаемого материала в композициях с портландцементом, так и к силикатному распаду в водных средах. Повышенное содержание оксида кремния в получаемом материале приводит к формированию в нем фазы α -кварца, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис.4.15). Основные пики на рентгенограмме образца соответствуют α -SiO₂.

В результате термообработки происходит не только вспенивание композиции и образование ячеистой структуры, но и частичная кристаллизация изначально аморфного материала. Процесс кристаллизации косвенно подтверждают и данные электронной микроскопии. На приведенном рис. 4.16 отчетливо прослеживаются волнообразные структуры на поверхности ячеек, которые предположительно могли образоваться в результате фронтальной кристаллизации.

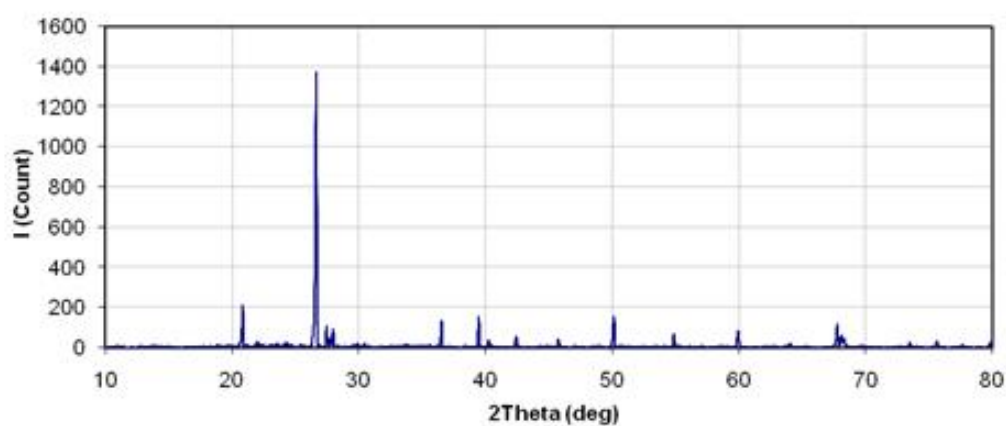
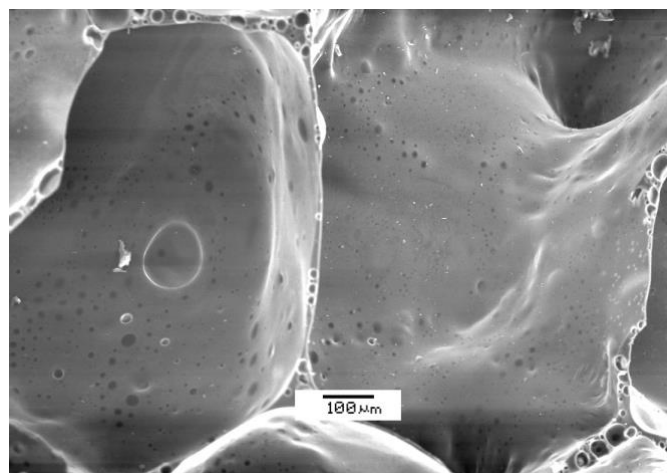
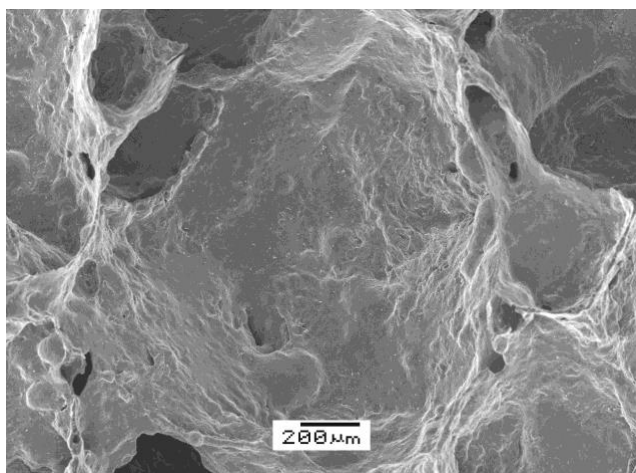
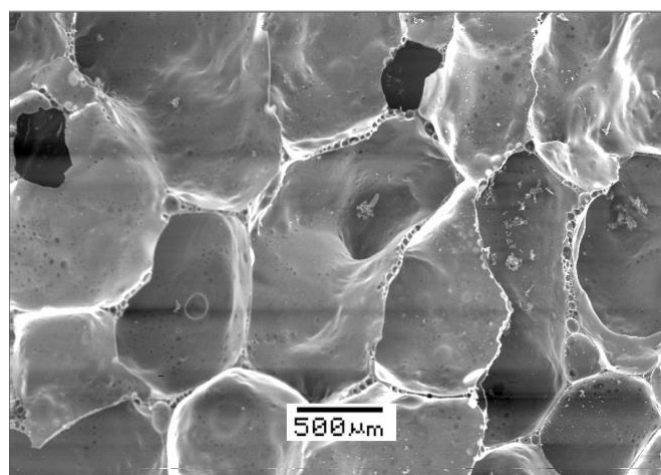
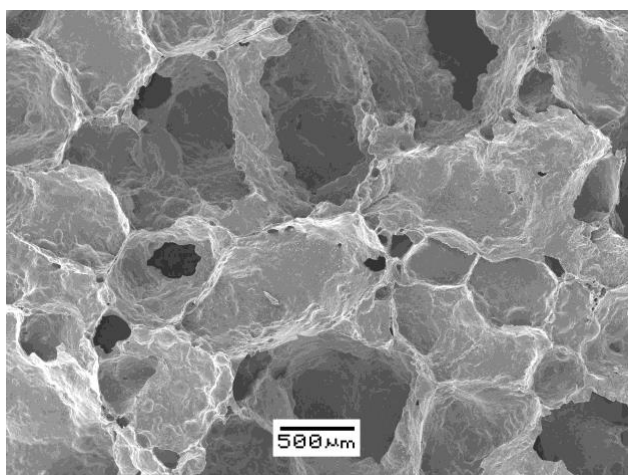


Рис. 4.15. Данные рентгенофазового анализа образца синтезированного пеносиликатного материала. Излучение α_{Cu}



4.16. Фотографии структуры ячеистого материала, полученного по предлагаемой технологии из дисперсного стекла на связке из гидратированных полисиликатов (слева) и пеностекла Foamglas производства Pittsburgh Corning (справа).

Эффект особенно очевиден в сравнении фотографий структуры полученного материала с фотографиями рентгеноаморфного ячеистого материала - пеностекла, полученного по стандартной, порошковой-сульфатной, технологии производства фирмы Pittsburgh Foamglas®.

Таким образом, связка полученная из гидратированного полисиликата натрия в межзерновом пространстве, выполняет несколько функций. Во-первых, при комнатных температурах гель связывает дисперсное стекло в прочную композицию. Во-вторых, при нагревании вплоть до температур пиропластичности стекла гель способен отдавать химически связанную воду, то есть являться газообразователем при синтезе ячеистых материалов. Заполнитель тоже не является инертным по отношению к процессам. При невысоких температурах заполнитель должен обеспечить полимеризацию силикатов и образование геля. Для этого порошок должен обладать свойствами бренстедовской кислоты, что обеспечивается либо ионообменной модификацией поверхности дисперсного стекла, либо добавлением в композицию готовой бренстедовской кислоты в форме аморфного оксида кремния.

В результате добавления в исходную композицию дополнительного оксида кремния полученный материал получает увеличение силикатного модуля. Высокий силикатный модуль композиции позволяет предположить как высокую устойчивость к щелочно-силикатному взаимодействию при использовании получаемого материала в композициях с портландцементом, так и к силикатному распаду в водных средах. Повышенное содержание оксида кремния в получаемом материале приводит к формированию в нем фазы α -кварца, что подтверждается данными рентгенофазового анализа

Использование гидратного механизма газообразования в пеносиликатных материалах позволило решить технологическую проблему применения несортного силикатного стеклобоя в качестве сырья для производства пеностеклянных материалов. Действительно, если в предлагаемом техническом решении процесс газообразования происходит за счет синтеза нового стекла, то композиция может быть наполнена инертным по отношению к целевой реакции газообразования

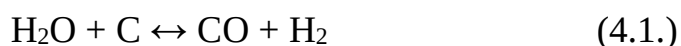
материалом, например, несортным стеклом. В этом случае состав и свойства стекла играют несущественную роль по отношению к процессу газообразования и единственным требованием к такому наполнителю является переход в пиропластичное состояние при рабочих температурах процесса $700\div 850^{\circ}\text{C}$.

С другой стороны гидратированный полисиликат натрия, который является связкой и основой для синтеза нового стекла гидратной технологии, может быть получен не только в результате золь-гель перехода жидкого стекла под воздействием брэнстедовских кислот, но и получен прямым синтезом из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия.

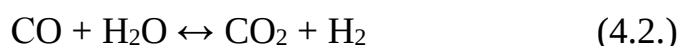
Таким образом, термообработка композиционного материала из дисперсного стекла в матрице из гидратированных полисиликатов натрия приводит к образованию стеклокристаллического материала ячеистой структуры с высокими теплоизоляционными характеристиками. Техническое решение позволяет отказаться от использования в качестве сырья специального стекла и заменить его несортным стеклом. Полученный материал пригоден для применения в стеновых конструкциях в качестве самонесущей теплоизоляционной основы.

4.5. Управление газообразованием при окислении углерода парами воды

В описываемом процессе вспенивание композиции при термообработке обусловлено выделением паров воды, образующихся при синтезе безводных силикатов. Тем не менее, известно, что пары воды при температурах выше $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ можно рассматривать, как эффективный окислитель углерода по реакции:



и далее



или суммарно эти реакции:



Если первые реакции обычно считают равновесными, то первая реакция содержит твердый компонент – углерод, поэтому считается, что газообразные продукты удаляются из зоны реакции и процесс протекает в неравновесном режиме. В случае проведения реакций в замкнутом объеме силикатной матрицы

можно считать, что все компоненты не удаляются из зоны реакции и находятся в равновесном состоянии.

В соответствии с классическими законами термодинамики энергия Гиббса химической реакции при температуре T :

$$\Delta G^0_{T(\text{реакции})} = \sum n_i \Delta G^0_{i T(\text{продукты})} - \sum n_j \Delta G^0_{j T(\text{исходные})}, \quad (4.4.)$$

где $\sum n_i \Delta G^0_{i T(\text{продукты})}$ и $\sum n_j \Delta G^0_{j T(\text{исходные})}$ – соответственно суммы энергий Гиббса со стехиометрическими коэффициентами i продуктов и j исходных веществ при заданной температуре T .

Соответствующая константа равновесия при заданной температуре рассчитывается, как

$$\Delta G^0_{T(\text{реакции})} = -RT \cdot \ln K_{(\text{реакции})} \quad (4.5.)$$

или

$$K_{(\text{реакции})} = e^{-\Delta G_{\text{реак}}^0 / RT} \quad (4.6.)$$

Табличные значения энергии Гиббса веществ в стандартных состояниях при различных температурах [144] приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Стандартная энергия Гиббса различных воды и оксидов углерода при различных температурах

	Стандартная энергия Гиббса веществ, кДж/моль		
Т, К	H ₂ O	CO	CO ₂
298	-228,8	-137,4	-394,6
600	-214,2	-164,8	-395,4
700	-209,0	-173,9	-395,6
800	-203,7	-182,9	-395,8
900	-198,3	-191,9	-395,9
1000	-192,8	-200,6	-396,1

Считаем, что энергия Гиббса образования ΔG^0 простого вещества в стандартном состоянии элемента при любой температуре равна нулю, поэтому

$\Delta G^0_{H_2}$ и ΔG^0_C считаем при любых температурах равными нулю. На основании данных Таблицы 4.1. рассчитываем энергии Гиббса реакций (4.1-4.3). Результаты представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2.

Стандартная энергия Гиббса реакций (4.1-4.3) при различных температурах

	Стандартная энергия Гиббса реакций, кДж/моль		
T, K	(1)	(2)	(3)
298	91,4	-28,4	63
600	49,4	-16,4	33
700	35,1	-12,7	22,4
800	20,8	-9,2	11,6
900	6,4	-5,7	0,7
1000	-7,8	-2,7	-10,5

По результатам расчетов можно предположить, что процесс окисления углерода парами воды становится заметен при температурах около 600°C, а при 700-750°C равновесие смещается преимущественно в сторону образования газообразных продуктов, то есть в области температур пиропластичности углерод можно считать реагентом, способствующим интенсификации газообразования. Поэтому можно предположить, что добавление углерода в исходную шихту приведет к снижению плотности получаемого продукта.

Наглядно этот эффект демонстрирует фото (рис. 4.17). В представленных образцах последовательно увеличено количество углерода в исходной шихте. При этом размеры сырцового блока во всех случаях были одинаковыми.



Рис. 4.17. Фото образцов ячеистого материала, полученного термообработкой при 740°C сырцовых заготовок одинакового размера, но различным содержанием углерода в исходной композиции

Численные значения изменения характеристика тех же шести образцов представлены на рис. 4.18.

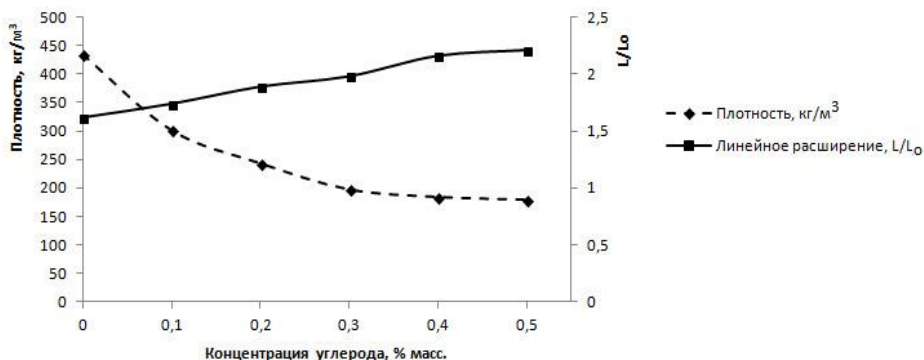


Рис. 4.18. Зависимость плотности и относительного линейного расширения образцов ячеистого материала, полученного термообработкой при 740°C, от количества углерода в исходной композиции

Помимо очевидного изменения цвета с белого на черный, увеличение количества углерода приводит к уменьшению плотности получаемых образцов и увеличению относительного линейного расширения. При отсутствии углерода в исходной композиции единственным газообразным продуктом, вспенивающим композицию, являются пары воды, но и в этом случае плотность полученного образца достигает 430 кг/м³ при относительном удлинении 1,62. Добавление углерода в исходную композицию приводит к протеканию реакций 4.1-4.3, что существенно увеличивает количество выделяющихся газов вследствие окисления углерода. В результате большего объема газов композиция, находящаяся в пиропластичном состоянии, расширяется в большей степени и соответственно значительно снижается плотность, достигая 170 кг/м³. При концентрации 0,4-0,5 масс.% углерода в исходной композиции происходит вероятно использование всех паров воды либо переход в равновесное состояние газовой смеси в порах материала и дальнейшее увеличение количества углерода не приводит к снижению плотности получаемого материала.

Таким образом, добавление в исходную композицию углерода приводит к окислению последнего выделяющимися парами воды в области термопластичного состояния заготовки, что, в свою очередь, позволяет снижать плотность полученных изделий и открывает возможность управлять свойствами получаемого материала.

4.6. Выщелачивание из продуктов переработки отходов стекла

Для определения возможного выщелачивания ионов из полученного материала были проведены исследования с образцами гранулированного ячеистого материала различной дисперсности, полученного как из натрий-кальциевого, так и из свинецсодержащего стекла. Полученные гранулы после рассева по фракциям показаны на рис. 4.19.

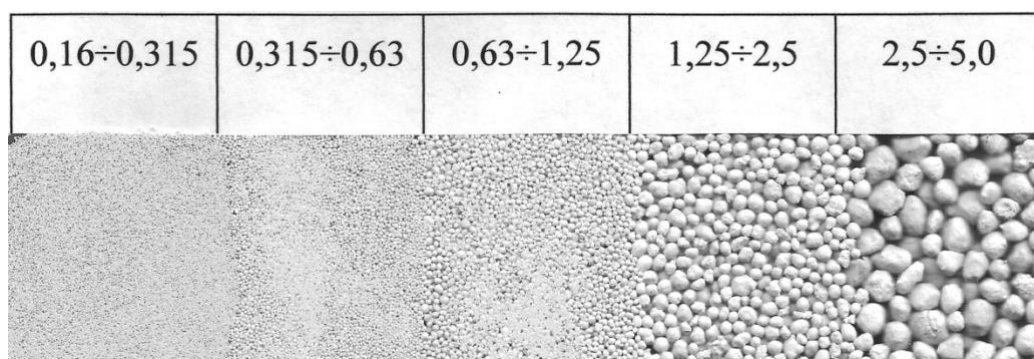


Рис. 4.19. Фотография гранулированного материала различных фракций

Выщелачивание ионов Na^+ для гранулированного ячеистого материала, полученного из натрий-кальциевого стекла проводили аналогично методике описанной в главе 2 для дробленого стеклобоя. Полученные результаты представлены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3.

Количество ионов Na^+ (мг) вымытых с 1 г гранулированного материала, полученного из натрий-кальциевого стекла

Фракция, мм	Количество вымытого Na^+ , мг/г
0,16÷0,315	0,017
0,315÷0,63	0,011
0,63÷1,25	0,005
1,25÷2,5	-
2,5÷5,0	-

Для двух крупных фракций количество ионов Na^+ в исследуемом растворе оказалось ниже предела чувствительности методики. При сопоставлении полученных данных с аналогичными результатами для стеклобоя (Таблица 2.1) становится очевидным снижение эмиссии ионов Na^+ практически на порядок, что может быть объяснено кристаллизацией полученного материала и снижением его химической активности.

Аналогичные эксперименты были проведены для гранулированного ячеистого материала, полученного из свинецсодержащего стекла в нейтральном растворе по методике описанной в главе 2. Результаты представлены в Таблице 4.4. Чувствительность анализа позволила определить Pb (II) в следовых количествах только в самой мелкой фракции.

Таблица 4.4.

Количество Pb (II) (мг) вымытых с 1 г гранулированного материала, полученного из свинецсодержащего стекла в нейтральном растворе

Фракция, мм	Количество вымытого Na^+ , мг/г
0,16÷0,315	0,002
0,315÷0,63	-
0,63÷1,25	-
1,25÷2,5	-
2,5÷5,0	-

Вероятно факт отсутствия заметных количеств Pb (II) в исследованных растворах объясняется блокировкой свинецсодержащего стекла в матрице из силиката натрия, создаваемой еще на стадии вяжущей композиции.

В результате было установлено, что количество выщелачиваемых ионов для всех исследованных образцов находится ниже допустимого уровня и не представляет опасности для окружающей среды.

4.5. Выводы по главе

Синтез стеклообразных полисиликатов из аморфного оксида кремния и гидроксида натрия протекает в области термопластичного состояния полисиликатов и может быть использован для получения пеностеклянных материалов, но глубину протекания процесса необходимо контролировать.

Использование синтеза стекла из гидратированных полисиликатов в межзерновом пространстве дисперсного стекла может быть использован для синтеза пеностеклянных материалов и вторичного использования несортowego стекла.

Показано, что количества выделяющихся паров воды от синтеза стекла по гидратному механизму при температурах $700\div 800^{\circ}\text{C}$ достаточно для образования пеносиликатного материала. Термообработка композиционных материалов из дисперсного стекла и жидкого стекла при $720\text{--}850^{\circ}\text{C}$ приводит к вспениванию материала парами воды и формированию стеклокристаллических материалов ячеистой структуры. Выявленные условия получения вяжущих композиций из отходов стекла и термообработки полученных изделий позволили предложить новый подход к получению ячеистых силикатных композиционных продуктов.

Установлена возможность получения высокомодульных газонаполненных силикатов непосредственно из сырья в виде гидратированных полисиликатов натрия, причем высокое содержание оксида кремния приводит к кристаллизации в готовом изделии фазы α -кварца.

Добавление в исходную композицию углерода до 0,5 масс. % приводит к окислению последнего выделяющимися парами воды в области термопластичного состояния заготовки, что, в свою очередь, позволяет снижать плотность полученных изделий с 430 до 170 кг/м^3 и открывает возможность управления свойствами получаемого материала.

Для определения возможного выщелачивания ионов из полученного материала были проведены исследования с образцами гранулированного ячеистого материала различной дисперсности, полученного как из натрий-кальциевого, так и из свинецсодержащего стекла. В результате было установлено, что количество выщелачиваемых ионов для всех исследованных образцов находится ниже допустимого уровня и не представляет опасности для окружающей среды.

Выявленные условия получения вяжущих композиций из отходов стекла и термообработки полученных изделий позволили предложить новый подход к получению ячеистых силикатных композиционных продуктов и предложить соответствующую технологию.

Глава 5. Технические средства и технология для ликвидации негативных природных и техногенных воздействий отходов стекла

5.1. Основные технологические операции применения отходов стекла, как вторичного материального ресурса

В ходе исследований было установлено, что основными технологическими операциями для переработки отходов стекла получения ячеистого стеклокристаллического материала являются:

- измельчение стекла до дисперсности менее 100 мкм;
- придание дисперсному стеклу свойств брэнстедовской кислоты и затворение порошка раствором жидкого стекла соотношения компонентов (мас.) 25/1 – 3,13/1;
- отверждение композиции с получением прочных заготовок при 60-95°C;
- термообработка заготовок при 720-850°C;
- калибровка полученных изделий из стеклокристаллического материала.

Предложенная линейная технологическая схема предполагает образование отходов в виде пеностеклокристаллического щебня при калибровке полученных изделий, поэтому для обеспечения безотходности были проведены исследования по возвращению отходов опиловки в производственный цикл.

5.2. Утилизация вторичного ячеистого стеклокристаллического материала

По завершению жизненного цикла предлагаемого ячеистого материала извлечь пеностеклянные или пеностеклокристаллические плиты из строительных конструкций в неизменном виде не представляется возможным без механических повреждений. Кроме того, еще на стадии строительства плиты разрезают в соответствии с требованиями проекта, что обуславливает невозможность получения при утилизации строительных конструкций товарных штучных изделий требуемых размеров. Однако всегда можно раздробить извлеченный ячеистый материал в щебень, который по свойствам неотличим от специально произведенного пеностеклянного или пеностеклокристаллического щебня. Поэтому задача вторичного использования пеностеклянных или пеностеклокристаллических плит на практике может быть сведена к задаче

изготовления новых ячеистых плит из пеностеклянного или пеностеклокристаллического щебня [145]. Наиболее очевидным решением этой задачи может быть измельчение полученного ячеистого щебня до фракций менее 80–100 мкм и применение такого порошка в технологии ячеистых плит как сырья [146]. Однако такое решение не приводит к желаемому результату прежде всего потому, что измельченная в порошок стеклокерамика не может быть применена в качестве сырья в технологии пеностеклянных плит вследствие отсутствия у стеклокерамики необходимой термопластичности, т. е. заготовка, полученная из такого порошка, не вспенивается при нагреве. Сортировка вторичного ячеистого материала в соответствии с фазовым составом на аморфный и стеклокристаллический весьма затруднительна как с технической, так и с экономической точек зрения.

Возможно изготавливать плитные изделия на основе пеностеклянного щебня при скреплении частиц щебня тем или иным видом связующего. Поверхность каждой частицы щебня представляет собой скол твердой пены с открытыми ячейками. Это приводит к закономерному обязательному заполнению открытых ячеек каждой частицы связующей композицией еще до того момента, когда оно сможет скрепить куски щебня между собой. Фотографии срезов такого композиционного материала представлены на рис. 5.1.

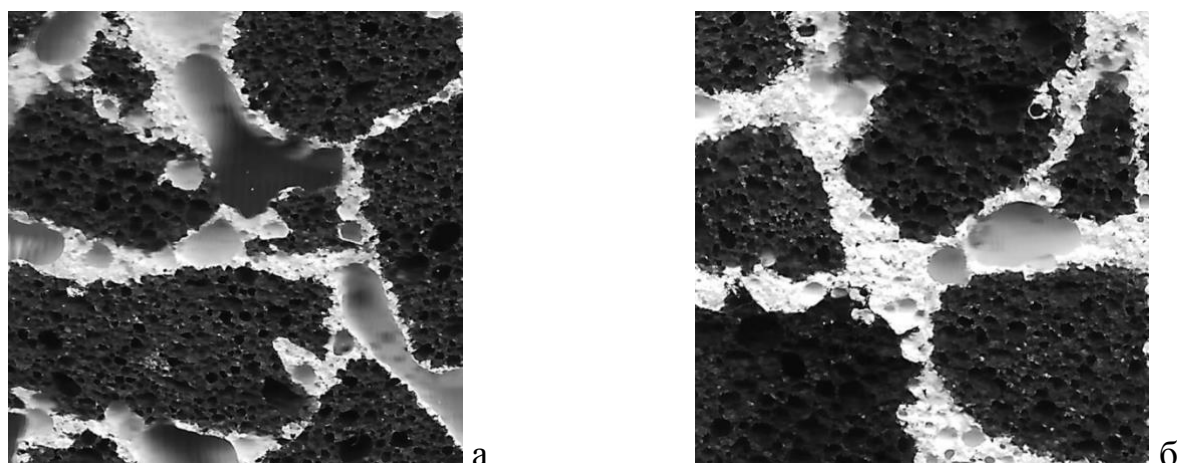


Рис. 5.1. Фотографии срезов композиционного материала из черного пеностеклянного щебня и белого портландцементного вяжущего при недостатке вяжущего (а) и при заполнении вяжущим всего межзернового пространства (б)

Обращает на себя внимание тот факт, что даже при незначительном количестве связующего компонента в композиции происходит обязательное заполнение им поверхности кусков ячеистого материала и только после полного заполнения всех открытых ячеек на поверхности кусков материала возможен процесс скрепления кусков, покрытых оболочкой связующего, между собой.

При среднем диаметре ячеек материала 0,8–1,2 мм на поверхности каждого куска потребуется для их скрепления в единый блок корка из связующего материала толщиной не менее указанного диаметра ячеек. Нетрудно рассчитать, что в этом случае плотность готовой композиционной плиты из ячеистого щебня на связке из портландцемента получится выше 600 кг/м^3 и при уменьшении среднего размера кусков щебня плотность плиты будет только возрастать. Поэтому говорить о таких блоках, как теплоизоляционных, не представляется возможным. Для получения теплоизоляционных блоков из пеностеклянного или пеностеклокристаллического щебня необходимо изменить вид связки между кусками щебня. В связи с изложенным задачу получения штучных пеностеклянных или пеностеклокристаллических изделий невысокой плотности из насыпных ячеистых материалов можно рассматривать шире. По мнению автора, с точки зрения эксплуатационных характеристик материала не имеет принципиального значения фазовое состояние изделия – материал может быть аморфным или кристаллическим, но важно, чтобы готовое изделие имело точные размеры и обладало низкой плотностью и теплопроводностью. Точно так же является несущественным фазовое состояние и форма насыпного ячеистого материала, применяемого в качестве легкого заполнителя для получения готового изделия. Это может быть как щебень, так и сферический гранулят. Критичным является структура связки такого заполнителя в готовом изделии, необходимо, чтобы связка имела ячеистую структуру. Проведенные эксперименты показали возможность применения синтезируемого ячеистого стеклокристаллического материала в качестве связки для пеностеклянного или пеностеклокристаллического щебня или гравия. В качестве сырья был выбран пеностеклянный щебень фракции 5–20 мм с насыпной плотностью 105 кг/м^3 . Полисиликатная связка получена из диатомита Потанинского месторождения и гидроксида натрия. Характеристики строительных материалов определяли по ГОСТ 17177–94 «Материалы и изделия строительные

теплоизоляционные. Методы испытаний». В процессе термообработки полученный композиционный материал, состоящий из ячеистого щебня и полисиликатной связки, не изменяет своих геометрических размеров, а полисиликатная связка образует ячеистый стеклокристаллический материал, связывающий ячеистый щебень в единое изделие (рис. 5.2).

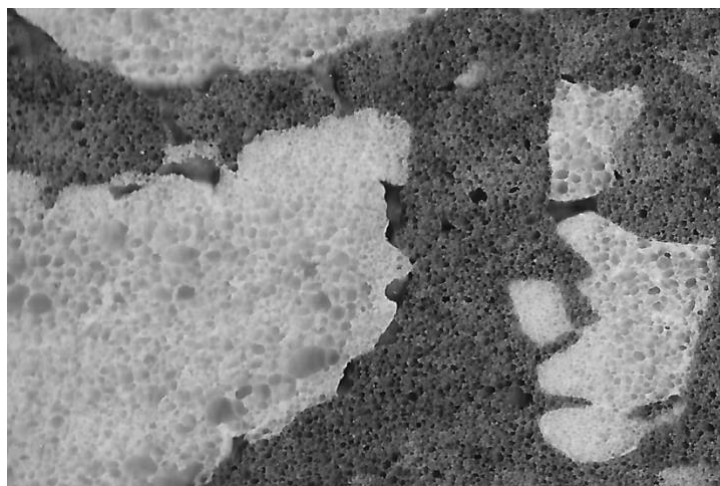


Рис. 5.2. Фотография среза композиционного материала из белого (окисленного) пеностеклокристаллического щебня на связке из черного (восстановленного) пеностеклокристаллического материала

Образующийся материал имеет непрерывную однородную ячеистую структуру и по характеристикам неотличим от пеностеклокристаллического материала, полученного по стандартной технологии из первичного сырья. Ячеистый щебень аморфной или стеклокристаллической структуры выполняет роль заполнителя, поэтому наличие или отсутствие у него свойства термопластичности не играет роли в процессе обжига. Интересной особенностью спекания формирующихся из композиционных заготовок материалов является однородность получаемой структуры пены. Наличие полисиликатной связки между частицами щебня, образующей ячеистый материал при нагревании, приводит к получению пеностеклокристаллического материала в пространстве между частицами щебня. В результате структура пеностеклянного щебня остается неизменной, а пространство между кусками ячеистого щебня заполняется новым пеностеклокристаллическим материалом. Для визуализации этого факта были изготовлены образцы из пеностеклокристаллического щебня, полученного по восстановительному варианту (черного цвета), на связке из

пеностеклокристаллического материала окисленного типа (белого цвета). Очевидно, что ячеистый щебень органично входит в структуру готового материала (рис. 5.3). Полученный ячеистый материал обладает стеклокристаллической структурой, что было доказано рентгенофазовым анализом.

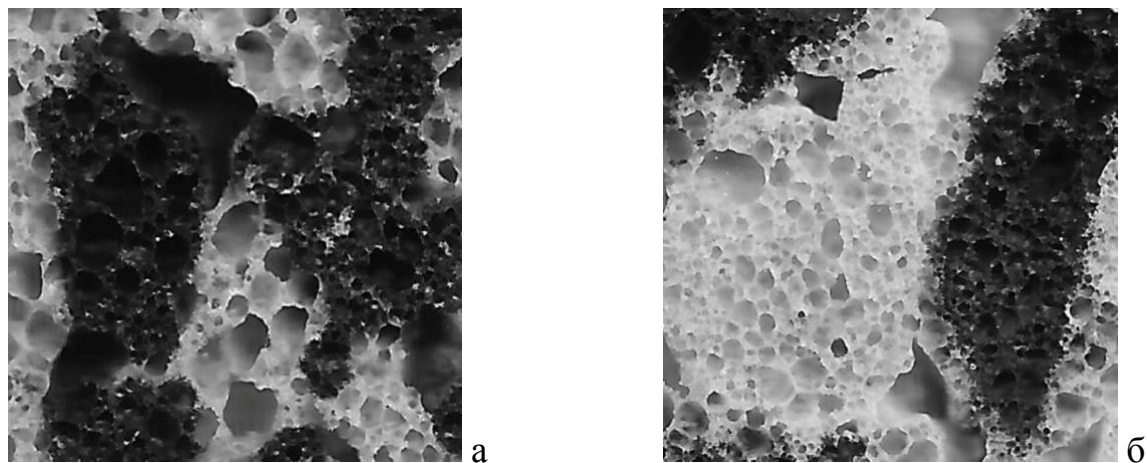


Рис. 5.3. Фотографии срезов композиционного материала из черного пеностеклянного щебня и белого пеностеклокристаллического вяжущего при заполнении вяжущим межзернового пространства (а) и при избытке вяжущего (б)

Отдельной задачей в рамках создания технологии плитного пеностеклокристаллического материала на основе ячеистого щебня является определение количества связки, обеспечивающей заполнение всего свободного пространства между кусками щебня силикатной пеной в процессе термообработки. При свободном расширении в процессе пенообразования заготовки из прессованного порошка или из химически связанного монолитного блока происходит увеличение размеров заготовки и образование ячеистого изделия. В случае расположения полисиликатной связки между частицами щебня предполагается, что увеличение количества силикатной связки в исходной композиции приводит при термообработке к заполнению свободного пространства и только после этого начинают расти линейные размеры образца. На рис. 5.4 показаны зависимости относительного расширения образца и кажущейся плотности от количества силикатной связки. Можно предположить, что при количестве силикатной связки менее 26–45 г на 100 г ячеистого щебня происходит заполнение новой силикатной пеной межзернового пространства между кусками

пеностеклокристаллического щебня. Одновременно кажущаяся плотность образцов растет, что объясняется замещением воздуха межзернового пространства на образовавшуюся силикатную пену. После того как количество силикатной связки станет достаточным для заполнения всего межзернового пространства, дальнейшее увеличение ее количества приводит к росту блока и удалению кусков заполнителя друг от друга внутри расширяющейся пены. Кажущаяся плотность материала при этом остается неизменной, характеризуя кажущуюся плотность однородной пены.

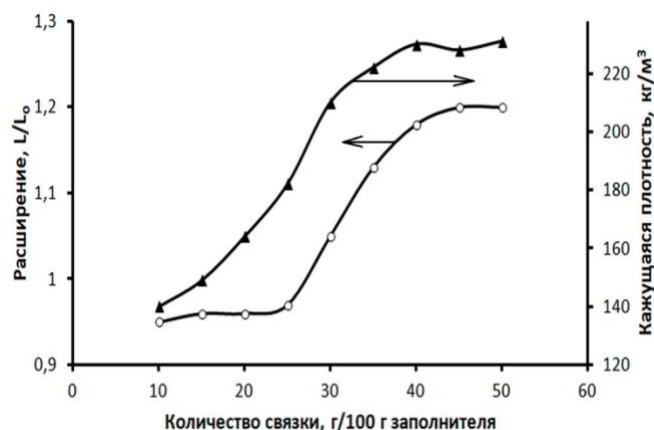


Рис. 5.4. Зависимость относительного расширения образца (L/L_0) и кажущейся плотности от количества связки в исходной композиции (г/100 г пеностеклянного щебня) черного (восстановленного) пеносеклокристаллического материала

По своим физико-механическим характеристикам полученный материал близок к промышленно производимым ячеистым силикатным материалам (Таблица 5.1.)

Сравнение кажущейся плотности и прочности при сжатии полученных изделий с образцами промышленно изготовленных изделий позволяет заключить, что получаемый ячеистый стеклокристаллический материал незначительно уступает по плотности. Однако такое увеличение плотности приводит к существенному увеличению прочности, что допускает применение материала не только как теплоизоляционного, но и как самонесущего, а при определенных условиях и как теплоизоляционно-облицовочного, что значительно расширяет область применения. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что преобладающей

кристаллической фазой в полученном материале является α -кварц с незначительной примесью кристобалита.

Таблица 5.1.

Кажущаяся плотность и прочность на сжатие исследованных образцов
ячеистых материалов

Вид материала	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа
Образец производства Pittsburgh Corning	140	0,7
Образец производства «СТЭС-Владимир»	160	1,1
Образец производства НПП «Технология»	135	0,7
Образец материала, полученный по описанной методике из пеностеклокристаллического щебня	290	2,3

Таким образом, применение полисиликатной связки, лежащей в основе композиции для синтеза пеностеклокристаллического материала по гидратной технологии, позволяет получать на основе пеностеклянного и пеностеклокристаллического щебня и гравия плиты заданных размеров с ячеистой однородной структурой. Полученный материал по своей структуре и потребительским характеристикам близок к пеностеклокристаллическим плитам, полученным по традиционным технологиям, а по некоторым показателям превосходит их, что расширяет области применения материала.

Было установлено, что возврат отходов опиловки в начало цикла приводит к отсутствию эффекта вспенивания композиции при термообработке, что может быть объяснено кристаллической структурой получаемого после термообработки материала, приводящей к кристаллизации стекла в заготовке в процессе вторичного нагрева и отсутствию эффекта термопластичности. Поэтому было предложено из вторичного пеностеклокристаллического щебня формовать изделие на связке из сырцовый массы и термообрабатывать полученную заготовку. В процессе термообработки заготовка, состоящая из ячеистого щебня и полисиликатной

связки, незначительно изменяет геометрические размеры, а полисиликатная связка образует ячеистый стеклокристаллический материал, связывающий ячеистый щебень в единое изделие.

Образующийся материал имеет непрерывную однородную ячеистую структуру и по характеристикам неотличим от пеностеклокристаллического материала, полученного по стандартной технологии из первичного сырья. При количестве силикатной связки менее $26 \div 35$ г на 100 г ячеистого щебня происходит заполнение новой силикатной пеной межзернового пространства между кусками пеностеклокристаллического щебня.

Таким образом, вторичный ячеистый стеклокристаллический щебень может быть использован для производства плитного ячеистого материала, аналогичного по свойствам первичному ячеистому материалу. Найденное техническое решение позволяет не только избежать отходов в виде пеностеклянного щебня, но и допускает применение любого насыпного ячеистого стеклокристаллического материала в качестве сырья при производстве пеностеклокристаллических блоков. В результате снижается энергопотребление при обжиге заготовок блоков, уменьшается коэффициент линейного расширения заготовок при обжиге и открывается возможность обжига заготовок без использования металлических форм. Данные предположения были теоретически и экспериментально обоснованы в диссертации и реализованы на практике в рамках производства ООО «ТеплоСтек».

5.3. Технологическая схема безотходной переработки отходов стекла

Схема предложенной технологии представлена на рисунке 5.5. Стеклобой поступает со склада сырья 1 через дробилку 2 в бункер дробленого стекла 3, откуда подается через шаровую мельницу 4 для измельчения до размеров менее 100 мкм и хранится в бункере порошка стекла 5. Порошок трепела, необходимый для создания полисиликатной связки, хранится в бункере 6.

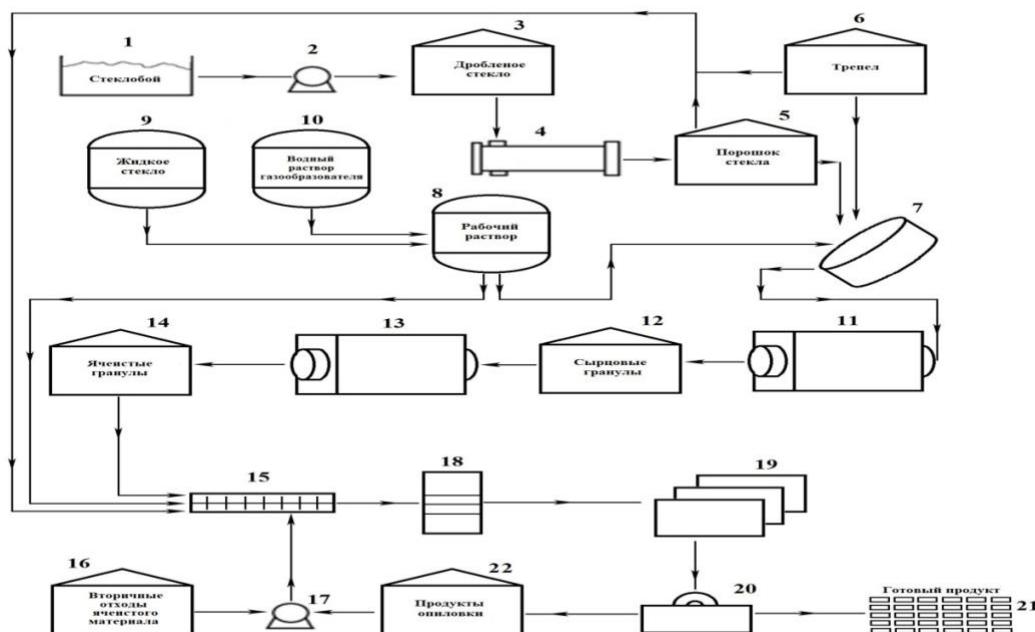


Рисунок 5.5. Технологическая схема производства ячеистого стеклокристаллического материала

Порошки поступают в тарельчатый гранулятор 7, где формируют гранулы совместно с рабочим раствором, подаваемым из емкости 8. В свою очередь рабочий раствор получается путем смешения жидкого стекла из емкости 9 и водного раствора газообразователя, поступающего из емкости 10. Соотношение порошка и жидкого стекла поддерживается в отношении (масс.) 4,9:1-5,2:1. Сырые окатанные гранулы из гранулятора 7 самотеком поступают в сушилку 11, представляющую собой барабанную печь. Высушенные при 120÷150°C в течение 15-20 минут сырцовые гранулы хранят в бункере 12, откуда по мере необходимости поступают на термообработку в барабанную печь обжига 13, где при температуре 780-800°C происходит их вспенивание и готовые ячеистые гранулы подаются в бункер 14. Гранулы ячеистого стеклокристаллического материала в шнековом смесителе 15 смешивают с рабочим раствором и порошками трепела и стекла, выступающими в качестве связки и основы для образования ячеистого материала в пространстве между гранулами ячеистого материала при высоких температурах. В шнековый смеситель также поступают вторичные отходы ячеистого материала, хранящиеся в бункере 16 и прошедшие измельчение в

дробилке 17. Количество связки составляет 350-400 г на килограмм насыпного стеклокристаллического материала.

Смесь, полученную в шнековом смесителе 15, прессуют в композиционные блоки в прессе 18, откуда они поступают на обжиг в колпаковые печи 19. В процессе термообработки при 740-760°C в течение 40-45 минут материал приобретает однородную ячеистую структуру и сохраняет геометрическую форму, близкую к исходной. После охлаждения в течение восьми часов полученные блоки калибруют на распиловочном станке 20, и готовые плиты поступают на склад готовой продукции 21. Продукты опиловки хранятся в бункере 22, откуда по мере накопления они поступают на дробление и замес в шнековый смеситель 15. Предложенная технологическая схема не только позволяет производить экологически безопасный материал из отходов стекла, но и допускает вторичное использование в качестве компонентов сырья как отходов собственного производства, так и вторичных отходов пеностекла или пеностеклокристаллических материалов. Предложенная технологическая схема была реализована на практике (рис. 5.6.)

Полученная опытно-промышленная партия изделий характеризовалась следующими показателями: 145-160 кг/м³, предел прочности на сжатие 0,56-0,74 МПа, коэффициент теплопроводности 0,063-0,065 Вт/(м·К). Размеры блоков составляют 1200x800x180 мм при допуске $\pm 1,5$ мм по всем измерениям (рис. 5.7).



Рисунок 5.6. Автор диссертационной работы при проведении пусконаладочных работ на производстве ячеистых стеклокристаллических

ПЛИТ



а)



б)

Рисунок 5.7. Процесс изготовления ячеистых стеклокристаллических плит: а) плиты после термообработки в колпаковых печах; б) калибровка плиты

Высокие структурно-механические и теплоизоляционные свойства материала позволили сертифицировать получаемые изделия и материалы из ячеистой пеностеклокерамики для теплоизоляции и самонесущих конструкций в форме ТУ 5752-001-13572436-2014 «Ячеистая стеклокерамика и изделия из нее» (Приложение 1) и применять на практике строительства в качестве самонесущих теплоизоляционных ограждающих конструкций (рис. 5.8).



Рис. 5.8. Пример реализации предложенной технологии:

а) пеностеклокристаллические плиты, изготовленные по предложенной технологии б) самонесущая стеновая конструкция из блоков 800x300x180 мм в строении каркасного типа

Выполненная оценка применения предложенного стеклокристаллического строительного материала на примере одного дома общей площадью 240 м² показала, что экономический эффект от внедрения в подобные проекты предложенного материала составляет 7200 рублей на 1 м³ материала или суммарно 468 тысяч рублей для одного дома.

5.5. Выводы по главе

Предложенная технологическая схема позволяет производить экологически безопасный материал из отходов стекла и допускает вторичное использование в качестве компонентов сырья как отходов собственного производства, так и вторичных отходов пеностекла или пеностеклокристаллических материалов. Полученная опытно-промышленная партия изделий из ячеистой стеклокерамики, изделия сертифицированы для теплоизоляции и самонесущих конструкций в форме ТУ 5752-001-13572436-2014 «Ячеистая стеклокерамика и изделия из нее».

Выполненная оценка применения предложенного стеклокристаллического строительного материала на примере одного дома общей площадью 240 м² показала, что экономический эффект от внедрения в подобные проекты предложенного материала составляет 7200 рублей на 1 м³ материала или суммарно 468 тысяч рублей для одного дома.

Заключение

1. Установлены структура и масштабы экологической техногенной нагрузки, формируемой отходами стекла при размещении в окружающей среде. Выявлено, что структура экологической нагрузки состоит из трех основных составляющих: выведении из хозяйственного оборота земель, занятых под складирование не утилизируемых остатков отходов стекла; загрязнения почв и водных объектов компонентами, выщелачиваемыми из отходов стекла; ограничением природопользования в результате засорения травмоопасными осколками стекла объектов окружающей среды. Структура и масштабы экологической техногенной нагрузки и величины ущерба от размещения в окружающей среде отходов стекла существенно различны в зависимости от видов стекла. Так, для натрий-кальциевого стекла в структуре ущерба преобладает ограничение природопользования в результате засорения травмоопасными отходами стекла и выведения из хозяйственного оборота земель от размещения не утилизируемых остатков отходов и составляет 5200 рублей на тонну, а для свинецсодержащего стекла основную величину ущерба определяет загрязнение почв и гидросферы свинцом (II) и, в меньшей степени, засорения и задалживания земель под размещение не утилизируемых остатков отходов, составляя суммарно 7800 рублей на тонну.

2. Научно обосновано рациональное использование отходов стекла, основанное на выщелачиваемости при высокой дисперсности. Эмиссия ионов натрия из натрий-кальциевого силикатного стекла при дисперсности стекла менее 0,04 мм достигает 0,5-0,7 мг Na^+ на грамм стекла. Показано, что силикатное свинецсодержащее стекло при дисперсности менее 0,063 мм в нейтральной среде выделяет 1,1 мг свинца (II) на грамм стекла, в щелочной среде до 7,5 мг свинца (II) на грамм стекла и 6,5 мг свинца (II) на грамм стекла в кислой среде. Доказано, что химической активности дисперсного стекла, выраженной в выщелачивании поверхности, достаточно для создания вяжущих композиций и их отверждения.

3. Впервые доказано, что вспенивающим агентом при получении ячеистого материала из отходов стекла в термопластичном состоянии при 720-820°C могут быть пары воды. Установлены закономерности газообразования и вспенивания композиции. Научно обоснована и экспериментально доказана возможность

получения ячеистого стеклокристаллического материала из вторичных отходов стекла вместо первичного специального стекла. Выявлены условия получения ячеистого стеклокристаллического материала с кажущейся плотностью 160-500 кг/м³ и частичной кристаллизации материала. Впервые изучены физические свойства ячеистого стеклокристаллического материала, получаемого из несортowego стеклoбoя (кажущаяся плотность, прочность, теплопроводность) и установлено их соответствие требованиям, предъявляемым к строительным теплоизоляционным материалам, аналогичным пеностеклу. Показано, что, в отличие от известной технологии пеностекла, предлагаемая технология отличается использованием вместо специального серосодержащего первичного стекла вторичного ресурса, отсутствием во вспенивающих компонентах и конечном продукте экологически опасных соединений серы и возможностью рециклинга получаемого материала.

4. Доказана возможность получения из отходов стекла экологически безопасного для геосферы материала, количество выщелачиваемых компонентов из которого находится ниже предела обнаружения. Дано научное обоснование рационального использования отходов стекла и производства из них на основе предложенной технологии строительного теплоизоляционного экологически безопасного ячеистого стеклокристаллического материала. Доказана возможность рециклинга производимого ячеистого материала и изделий из него, что позволяет исключить размещение в окружающей среде их не утилизируемых остатков. Получение ячеистого материала из отходов стекла позволяет исключить их размещение в окружающей среде и снизить применение первичных природных ресурсов.

Список литературы

1. Теличенко В. И., Слесарев М. Ю. Концепции систем управления экологической безопасностью строительства // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2006.- №5.- С.66-69
2. Теличенко В. И., Слесарев М. Ю. и др. Управление экологической безопасностью строительства. Экологический мониторинг // М. : АСВ, 2005. - 328 с.
3. Управление отходами. Сбор, транспортирование, прессование, сортировка твердых бытовых отходов , РКП, монография / Вайсман Я.И., Григорьев В.Н., Коротаев В.Н., Слюсарь Н.Н. Пермь: Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического ун-та, 2012, 235 с.
4. Евдокимов С., Орлова А., Дубинина Г. Обеспечение экологической безопасности при переработке ТБО // Экология и промышленность России. 2015.- Т.19.- № 11.- С.36-40.
5. Филькин Т.Г., Ильиных Г.В., Коротаев В.Н. Возможности использования отсева (мелкой фракции) твердых бытовых отходов в зависимости от его состава и свойств // Экология промышленного производства.- 2015.- № 2(90).- С. 9-15.
6. Пупырев Е.И., Кремер А.А. Системный подход к решению проблемы обращения с твердыми бытовыми отходами // Чистый город.- 2011.- №4(56).- С. 13-18.
7. Минько Н.С. Конституционно-правовое закрепление положений об охране окружающей среды и использовании природных ресурсов современными государствами мира // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия D: Экономические и юридические науки. 2015.- № 6.- С. 104-107.
8. Теличенко В.И., Ройтман В.В., Слесарев М.Ю., Щербина Е.В. Основы комплексной безопасности строительства / М.: Издательство АСВ.- 2011.- 168 с.
9. Зелинская Е.В., Щербакова Л.М., Федотова Н.В. Эколого-экономические аспекты освоения техногенных минеральных ресурсов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2009.- № 7.- С. 76.

10. Характеристика твердых бытовых отходов, Специализированный информационный бюллетень: твердые бытовые отходы, 2005, май, № 1, информационный ресурс: <http://www.solidwaste.ru>
11. Ильиных Г.В., Слюсарь Н.Н., Коротаев В.Н. Морфологический состав отходов: основные тенденции изменения // Твердые бытовые отходы.- 2011.- № 8(62).- С. 38-41.
12. Зайцева Е. И. Строительные безобжиговые композиты на основе боя технических стекол // Российский Химический Журнал. 2003.- Т. XLVII.- №4.- С. 132-135.
13. Cocking R. The challenge for glass recycling // Sustainable Waste Management: Proceedings of the International Symposium 9-11 September 2003, Dundee UK. P. 73–78.
14. Glusing A. K., Conradt R. Dissolution kinetics of impurities in recycled cullet // Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium 19-20 March 2001, Dundee UK. P. 29–41.
15. Meyer C. Recycled glass – from waste material to valuable resource // Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium 19-20 March 2001, Dundee UK. P. 1–10.
16. Мелконян Р.Г. Все об отходах стекла // Твердые бытовые отходы.- 2014.- № 5 (95).- С. 10-15.
17. Егоров К.И., Мамина Н.А. Отходы стекла – экология, информация, бизнес // Строительные материалы. – 1998. № 10. – с. 33.
18. Окина О.И., Горбунов А.В., Ляпунов С.М., Ильченко И.Н. Воздействие производств по переработке свинца с различными технологическими циклами на биогеоценоз и непрофессиональное городское население // Экология и промышленность России .- 2011.- №12.
- 19 Hreglich S., Falcone R., Vallotto M. The Recycling of End of Life Panel Glass from TV Sets in Glass Fibers and Ceramic Productions // Recycle and Reuse of Glass Cullet: International Symposium / Dundee. United Kingdom, 2001, P.123-134.

20. Marshall, Henderson/ New Approaches to the Challenge of CRT Recycling // Recycle and Reuse of Glass Cullet: International Symposium / Dundee. United Kingdom, 2001, P.75-84.
21. Siikamaki R., Hupa I. Utilization of EOL CTR-glass as a Glaze Raw Material // Recycle and Reuse of Glass Cullet: International Symposium / Dundee. United Kingdom, 2001, P.135-145.
22. Maschio S., Tonello G., Furlani E. Recycling Glass Cullet from Waste CRTs for the Production of High Strength Mortars // Journal of Waste Management.- 2013. V. 2013.- Article ID 102519.- P.8.
23. El-Shimy Y.N., Amin Sh.K., El-Sherbiny S.A., Abadir M.F. The use of cullet in the manufacture of vitrified clay pipes // Construction and Building Materials.- 2014.-V. 73.- P. 452–457.
24. Трухин Ю.М. Оптимизация санитарной очистки урбанизированных территорий от твёрдых бытовых отходов на примере г. Перми: Автореферат дисс. ... канд. техн. наук, Пермь, 2002.
25. Фрич Хайнрих, Пёртнер Дирк. Измельчение стеклобоя – новый процесс, направленный на повышение качества возвратного стеклобоя // Стекло мира. – 2002. № 2. – С. 52–54.
26. Pascoe R.D., Barley R.W., Child P.R. Autogenous grinding of glass cullet in a stirred mill // Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium 19-20 March 2001, Dundee UK. P. 15–27.
27. Ketov A.A. Peculiar chemical and technological properties of glass cullet as the raw material for foamed insulation // Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium 9-11 September 2003, Dundee UK. P. 695–704.
28. Meland I., Dahl P.A. Recycling glass cullet as concrete aggregates, applicability and durability // Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium 19-20 March 2001, Dundee UK. P. 167–177.
29. Воронин К.М., Некрасова С.А., Зубулина Н.И. Элементы мощения из отходов стекла и кварцевой пыли // Стекло и керамика.- 2014.- № 3.- С. 11-12.

30. Byars E.A., Zhu H., Meyer C. Use of waste glass for construction products: legislative and technical issues // Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium 9-11 September 2003, Dundee UK. P. 827–838.
31. Dyer T.D., Dhir R.K. Use of glass cullet as a cement component in concrete // Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium 19-20 March 2001, Dundee UK. P. 157–166.
32. Dawe A., Ribbans E. An integrated approach to market development for glass cullet // Sustainable Waste Management: Proceedings of the International Symposium 9-11 September 2003, Dundee UK. P. 135–145.
33. Апкармян А.С., Губайдулина Т.А., Каминская О.В. Фильтрующий материал многократного пользования для очистки питьевой воды от ионов железа и марганца на основе гранулированной пеностеклокерамики // Экология и промышленность России.- 2014.- 10.- С.18-21.
34. Deepak Pant Waste glass as absorbent for thin layer chromatography (TLC) // Waste Management.- July 2009.- Volume 29.- Issue 7.- Pages 2040-2041.
35. Victoria K.Elmes, Benjamin N.Edgar, Andrew P.Mendham, Nichola J.Coleman Basic metallosilicate catalysts from waste green container glass // Ceramics International October 2018.- Volume 44.-Issue 14.- Pages 17069-17073.
36. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, 1996.- 216 с.
37. Онищук В.И., Месяц М.В., Дороганов В.А., Евтушенко Е.И., Шутов А.И. Механизм формирования микроструктуры и твердения стекловидного искусственного вяжущего вещества // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1. – Ч.2. – С 413-418.
38. Гороховский А.В., Мещеряков Д.В., Бурмистров И.Н., Спиричева Д.С., Эскаланте-Гарсиа Х.И., Пуэртас Ф. Теплоизоляционный материал на основе боя стекла, подвергнутого механохимической активации // Стекло и керамика.- 2010.- №1.- С. 6-9.

39. Зайцева Е.И. Строительные и безобжиговые композиты на основе боя строительных стекол // Росс. хим. журнал.- 2003.- т. XLVII.- №4.- С. 26-31.
40. Зайцева Е.И. Поризованный теплоизоляционный материал на основе стеклобоя // Автореферат дис...канд. техн. наук.- М.: МГСУ.- 1998.
41. A. Khmiri M., Chaabouni B. Samet Construction and Building Materials Chemical behaviour of ground waste glass when used as partial cement replacement in mortars // Construction and Building Materials.- July 2013.- Volume 44.- Pages 74-80.
42. Баженов Ю.М., Шубенкин П.Ф., Дворкин Л.И. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов. М.: Стройиздат, 1986.
43. Енджиевский С.П. Автоклавный пенобетон на основе вяжущего из стеклобоя. // Дисс... канд. техн. наук. -М, 1992 г, 185 с.
44. Зайцева Е.И. Конструкционные и изоляционные материалы на основе стеклобоя.// 4-я Научно-практическая конференция «Строительство формирование среды жизнедеятельности», М., МГСУ, 2001. С. 159-160.
45. Иванов Н. К. и др. Вяжущие свойства композиций на основе щелочных силикатов / // Известия вузов. Строительство.- 2003.- № 11.- С. 36-40.
46. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения : монография / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова, С. Е. Максун.- Киев : Вища шк., 1991.- 243 с.
47. Глуховский В. Д., Пахомов В. А.. Шлакощелочные цементы и бетоны / Киев: Будивельник. - 1978, 184 с.
48. Кудяков А. И., Радина Т. Н., Иванов М. Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированного жидкого стекла из микрокремнезема// Строительные материалы. 2004.- №11.- С. 12.
49. Palomo A., Banfill P. F. G., Fernández-Jiménez A., Swift. D. S. Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements // Advances in Cement Research.- 2005.- Vol. 17.- Issue 4.- P. 143 -151.
50. Jones T.R., Pascoe R.D., Hegarty P.D. A novel ceramic (casamic) made from unwashed glass of mixed colour // Recycling and Reuse of Waste Materials:

- Proceedings of the International Symposium 9-11 September 2003, Dundee UK. P. 577–585.
51. Dyer T.D., Dhir R.K. Use of glass cullet as a cement component in concrete // Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium 19-20 March 2001, Dundee UK. P. 157–166.
 52. Dhir R.K., Dyer T.D., Tang M.C. Expansion due to alkali-silica reaction (ASR) of glass cullet used in concrete // Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium 9-11 September 2003, Dundee UK. P. 751–761.
 53. Roz-Ud-Din Nassar, Parviz Soroushian Strength and durability of recycled aggregate concrete containing milled glass as partial replacement for cement // Construction and Building Materials.- April 2012.- Volume 29.- Pages 368-377.
 54. G.M. Sadiqul Islam, M.H.Rahman, Nayem Kazi Waste glass powder as partial replacement of cement for sustainable concrete practice // International Journal of Sustainable Built Environment.- June 2017.- Volume 6.- Issue 1.- Pages 37-44.
 55. Zainab Z. Ismail, Enas A. AL-Hashmi Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete // Waste Management.- February 2009.- Volume 29.- Issue 2.- Pages 655-659.
 56. Демидович Б.К. Производство и применение пеностекла. – Минск: Наука и техника, 1972. – 301 с.
 57. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск: Наука и техника. 1975. 248 с.
 58. Китайгородский И.И., Кешишян Т.Н. Пеностекло. – М.: Промстройиздат, 1953. – 80 с.
 59. Шилл Ф. Пеностекло. – М.: Стройиздат, 1965. – 307 с.
 60. Зайцева Е. И. Поризованный теплоизоляционный материал на основе стеклобоя. Автореферат дис... канд. техн. наук. М., 1998.
 61. Acacio Rincón, Giovanni Giacomello, Marco Pasetto, Enrico Bernardo Novel ‘inorganic gel casting’ process for the manufacturing of glass foams // Journal of the European Ceramic Society.- May 2017.- Volume 37.- Issue 5.- Pages 2227-2234.
 62. Monich, P.R., Romero, A.R., Höllen, D., Bernardo, E. Porous glass-ceramics from alkali activation and sinter-crystallization of mixtures of waste glass and residues

- from plasma processing of municipal solid waste // Journal of Cleaner Production.- July 2018.- Volume 188.- Pages 871-878.
63. Rincón, A., Desideri, D., Bernardo, E. Functional glass-ceramic foams from ‘inorganic gel casting’ and sintering of glass/slag mixtures // Journal of Cleaner Production.- June 2018.- Volume 187.- 20.- Pages 250-256.
 64. Кетов А.А., Пузанов И.С., Саулин Д.В. Тенденции развития технологии пеностекла // Строительные материалы.- №9.- 2007.- С.28-31.
 65. Mengguang Zhu, Ru Ji, Zhongmin Li, Hao Wang, LiLi Liu, Zuotai Zhang Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass // Construction and Building Materials.- June 2016.- Volume 112.- 1.- Pages 398-405/
 66. Taoyong Liu, Changwei Lin, Jianlei Liu, Lei Han, Hua Gui, Cui Li., Xin Zhou, Hui Tang, Qifeng Yang, Anxian Lua Phase evolution, pore morphology and microstructure of glass ceramic foams derived from tailings wastes // Ceramics International.- August 2018.- Volume 44.- Issue 12.- 15.- Pages 14393-14400.
 67. Григорова Ю.А. Вторичное использование стеклобоя в производстве теплоизоляционных материалов // Современные научные исследования и инновации.- 2014.- № 8-1 (40).- С. 120-125.
 68. Минько Н.И., Пучка О.В., Бессмертный В.С., Семененко С.В., Крахт В.Б., Мелконян Р.Г.. Пеностекло. Научные основы и технология / Воронеж: Научная книга.-2008.-168 с.
 69. Кетов А.А., Пузанов И.С., Саулин Д.В. Тенденции развития технологии пеностекла // Строительные материалы.- №9.- 2007.- С.28-31.
 70. Ефременков В. В., Субботин К. Ю. Особенности учета расхода собственного стеклобоя в производстве стеклянной тары // Стекло и керамика.- 2015.- 5.- С.32-35.
 71. Левитин Л. Я. Повышение эффективности работы стекольных заводов при использовании стеклобоя в производстве флоат-стекла / Левитин Л. Я., Литвин В. И., Токарев В. Д., Ячевский А. В.// Стекло и керамика. – 2012. - № 5. - С.4-7.

72. Воронин К. М., Некрасова С. А., Артамонова А. В. Разработка состава сырьевой шихты для производства эффективного полнотелого керамического кирпича // Стекло и керамика.- 2015.- 12.- С.17-18.
73. Vorrada Loryuenyong, Thanapan Panyachai, Kanyarat Kaewsimork, Chatnarong Siritai Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks // Waste Management.- October 2009.- Volume 29.- Issue 10.- Pages 2717-2721.
74. Грушко И.С. Исследования технологических стадий получения пористого стекла с применением математического моделирования (обзор) // Стекло и керамика.- 2016.- 10.- С. 3-9.
75. Дёмин А.М. Расчет свойств сырца пеностекла в интервале температур термообработки // Физика и химия стекла.- 2013.- Т.39.- № 4.- С. 660-666.
76. Емельянов А.Н. Кинетика синтеза гранулированного пеностекла // Химия и химическая технология.- 2006.- Т. 49.- Вып. 11.- С. 141-142.
77. Минько Н.И., Морозова И.И., Биналиев И.М. Взаимодействие в смесях сульфат натрия – углерод в зависимости от дисперсности // Стекло и керамика.- 2015.- № 5.- С. 16-22.
78. Минько Н.И., Биналиев И.М. Роль сульфата натрия в технологии стекла // Стекло и керамика.- 2012.- № 11.- С. 3-8.
79. Бобкова Н.М., Трусова Е.Е. Строение сульфатсодержащих стекол и структурное состояние групп SO_3 в них (обзор) // Стекло и керамика.- 2017.- № 5.- С. 7-11.
80. Патент РФ 2211203, МКИ С 04 В 38/06. Сырьевая смесь для получения теплоизоляционного гранулированного материала. В.И.Калашников, В.Л.Хвастунов, В.Ю.Нестеров, С.А.Панин, В.И.Степанов, В.М.Журавлев. Дата публикации 27.08.2003.
81. Патент РФ 2218314, МКИ С 04 В 14/00. Способ приготовления вспучивающей добавки. Х.Г.Гильманов, В.Ш.Халилов, А.К.Камалов, З.А.Фатхутдинов, В.Г.Уфимцев, И.Р.Нигматуллин, П.Л.Ольков. Дата публикации 10.12.2003.

82. Patent GB 1002786, C03B. Process of producing foamed glass and foamed glass and insulating material produced by this process. Hermann Kreidl. Published: 25.08.1965.
83. Patent SI 9700161b C03B19/08. Proizvod na osnovi penjenega stekla, postopek za njegovo proizvodnojo in uporaba. Ducman Vilma, Kovačević Mihaela. Published 31.12.1998.
84. Самойленко В.В., Углова Т.К. Кинетические закономерности процесса формирования пеностекла при различных скоростях нагрева // Стекло и керамика.- 2016.- № 7.- С. 3-5.
85. L.B.Teixeira, V.K.Fernandes, B.G.O.Maia, S.Arcaro, A.P. Novaesde Oliveira Vitrocrystalline foams produced from glass and oyster shell wastes // Ceramics International.- June 2017.- Volume 43.- Issue 9.- 15.- Pages 6730-6737.
86. Самойленко В.В., Татаринцева О.С. Роль рецептурно – технологических факторов в формировании пеностекла // Стекло и керамика.-2013.-№6.-С. 3-5.
87. Jakob König, Rasmus R. Petersen, Yuanzheng Yue Influence of the glass–calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass // Journal of the European Ceramic Society.- June 2014.- Volume 34.- Issue 6.- Pages 1591-1598.
88. Patent US 4826788, C03B19/08. Composition for producing foamed glass molded products. Heinz Dennert, Hans V. Dennert, Alois Seidl. Published 2.05.1989.
89. Jakob König, Rasmus R. Petersen, Yuanzheng Yue, Danilo Suvorov Gas-releasing reactions in foam-glass formation using carbon and Mn_xO_y as the foaming agents // Ceramics International.- April 2017.- Volume 43.- Issue 5.- 1.- Pages 4638-4646.
90. Патент РФ № 2172303. МКИ С 03 С 11/00. Способ изготовления пористого стекла. В.И.Кондрашов, И.Н.Горина, Ю.В.Зверев, Л.Н.Бондарева, Д.В.Кондрашов. Оpubл. 20.08.2001.
91. Патент РФ № 2132307. МКИ С 03 С 11/00. Сырьевая смесь для изготовления пеностекла. Л.Н.Волочиенко, Т.В.Аникина, В.А.Бухарев. Оpubл. 27.06.1999.
92. Патент РФ № 2108305. МКИ С 03 С 11/00. Способ изготовления пеностекла. А.Л.Писарев. Оpubл. 10.04.1998.

93. А.с. СССР №1033465. МКИ С 03 С 11/00. Способ получения гранулированного пеностекла. Б.К. Демидович, Е.С. Новиков, С.С. Иодо, В.А. Петрович. Оpubл. 07.08.1983. Бюл. № 29.
94. А.с. СССР №958362. МКИ С 03 С 11/00. Способ приготовления гранулированного пеностекла. М.И. Роговой, Л.Н. Волочиенко, А.Я. Ванин. Оpubл. 15.09.1982. Бюл. № 34.
95. Патент РФ № 2176219. МКИ С 03 С 11/00. Способ получения пеностекла. А.В.Землянухин, С.Н.Неумеечева, В.П.Ермоленко, М.М.Осьмухин, В.И.Артемьев, И.В.Иванова, Г.И.Грищук, Л.Н.Яцков, В.А.Кузнецов, В.Д.Котельников, В.В.Селютин. Оpubл. 27.11.2001.
96. Патент РФ № 2162825. МКИ С 03 С 11/00. Способ изготовления гранулированного пеностекла из стеклобоя. Г.И.Искоренко, В.П.Канев, Г.М.Погребинский. Оpubл. 10.02.2001.
97. Патент РФ № 2225373. МКИ С 03 С 11/00. Способ получения блоков пеносиликата. А.А.Кетов, И.С.Пузанов, М.П.Пьянков, Д.В.Саулин. Оpubл. 10.03.2004. Бюл.№ 7.
98. Патент РФ № 2109700. МКИ С 03 С 11/00. Сырьевая смесь для изготовления гранулированного пеностекла и способ его изготовления. А.К.Яворский, О.С.Куншина, А.И.Кравец. Оpubл. 27.04.1998.
99. Патент WO 00161512, C04B20/10. Способ получения гомогенного гранулированного пеностекла. Б. А.Максимов, В. П. Петров, С. Ф.Коренькова. Дата публикации 10.07.2004.
100. André C.Bento, Evaldo T.Kubaski, ThiagoSequinel, Sidnei A.Pianaro, José A.Varela, Sergio M.Tebcherani Glass foam of macroporosity using glass waste and sodium hydroxide as the foaming agent // Ceramics International.- April 2013.- Volume 39.- Issue 3.- Pages 2423-2430.
101. А.с. СССР №1169952. МКИ С 03 С 11/00. Способ получения пеностекла. Б.К. Демидович, Е.С. Новиков, С.С. Иодо, П.В. Шипук. Оpubл. 30.07.1985. Бюл. № 28.

102. Иванов К.С., Радаев С.С., Селезнева О.И. Диатомиты в технологии гранулированного пеностекла // Стекло и керамика.- 2014.- №5.- С. 15-19.
103. Жакипбаев Б. Е. Спиридонов Ю. А., Сигаев В. Н. Использование горных пород для получения пеностекла // Стекло и керамика.-2013.-№4.-С. 47-50.
104. Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение. М.: НИИ-Природа. 2002. 264 с.
105. Ji C., He D., Shen L., Zhang X., Wang Y., Gupta A., Yanagisawa K., Bao N. A facile green chemistry route to porous silica foams // Materials Letters.- 2014.- V. 119.- 15 March.- P. 60–63.
106. Pavel Hrma, José Marcial, Kevin J. Swearingen, Samuel H. Henager, Michael J. Schweiger, Nathan E. TeGrotenhuis. Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles // Journal of Non-Crystalline Solids.- February 2011.- Volume 357.- Issue 3.- Pages 820-828.
107. Samuel H. Henager, Pavel Hrma, Kevin J. Swearingen, Michael J. Schweiger, José Marcial, Nathan E. TeGrotenhuis Conversion of batch to molten glass, I: Volume expansion // Journal of Non-Crystalline Solids.- February 2011.- Volume 357.- Issue 3.- Pages 829-835
108. Байджанов Д.О., Нугужинов Ж.С., Федорченко В.И., Кропачев П.А., Рахимов А.М., Дивак Л.А. Теплоизоляционный материал на основе местного техногенного сырья // Стекло и керамика.- 2016.- № 11.- С. 40-43.
109. Кетов А.А. Нанотехнологии при производстве пеностеклянных материалов нового поколения // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – www.nanobuild.ru. 2009.- №2.- С.15-23.
110. Смолий В.А., Яценко Е.А., Косарев А.С., Гольцман Б.М. Разработка составов и технологических параметров синтеза ячеистых теплоизоляционных строительных стекломатериалов с заданной плотностью // Стекло и керамика.- 2016.- № 6.- С. 22-24.
111. Жималов А.А., Бондарева Л.Н., Игитханян Ю.Г., Иващенко Ю.Г. Использование аморфных кремнистых пород – опок для получения пеностекла

- с пониженной температурой вспенивания // Стекло и керамика.- 2017.- № 1.- С. 14-16.
112. Vaisman I., Ketov A., Ketov I. Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // *Ceramics International*. – 2016.- 42.- 15261-15268.
 113. Martin B. Østergaard, Rasmus R. Petersen, Jakob König, Hicham Johra, Yuanzheng Yue Influence of foaming agents on solid thermal conductivity of foam glasses prepared from CRT panel glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*.- June 2017.- Volume 465.- 1.- Pages 59-64.
 114. Baoshan Tang, Jian Lin, Shuai Qian, Jiandong Wang, Shuo Zhang Preparation of glass–ceramic foams from the municipal solid waste slag produced by plasma gasification process // *Materials Letters*.- August 2014.- Volume 128.- 1.- Pages 68-70.
 115. Yuxi Guo, Yihe Zhang, HongweiHuang, Xianghai Meng, Yangyang Liu, Shuchen Tu, Baoying Li Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent // *Construction and Building Materials*.- October 2016.- Volume 125.- 30.- Pages 1093-1100.
 116. Jakob König, Rasmus R. Petersen, Niels Iversen, Yuanzheng Yue Suppressing the effect of cullet composition on the formation and properties of foamed glass // *Ceramics International*.- July 2018.- Volume 44.- Issue 10.- Pages 11143-11150.
 117. Martin B. Østergaard, Rasmus R. Petersen, Jakob König, Yuanzheng Yue Effect of alkali phosphate content on foaming of CRT panel glass using Mn_3O_4 and carbon as foaming agents // *Journal of Non-Crystalline Solids*.- February 2018.- Volume 482.- 15.- Pages 217-222.
 118. Кетов А.А. Экономика вторичного использования отходов стекла // *Твердые бытовые отходы*.- 2018.- №2.- С.17-21.
 119. Химическая технология стекла и силикатов. Под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. С. 74-75.
 120. Павлушкина Т.К., Кисиленко Н.Г. Использование стекольного боя в производстве строительных материалов // *Стекло и керамика*.- 2011.- №5.- С. 27-34.

121. Abbas Mohajerani, John Vajna, Tsz Ho Homan Cheung, Halenur Kurmus, Arul Arulrajah, Suksun Horpibulsuk Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review // *Construction and Building Materials*.- December 2017.- Volume 156.- Pages 443-467.
122. F.Méar, P. Yot, M. Cambon, M. Ribes The characterization of waste cathode-ray tube glass // *Waste Management*.- 2006.- Volume 26.- Issue 12.- Pages 1468-1476.
123. Siikamaki L.A.R. End-of-life cathode ray tube glass as a raw material for hollow ware glass products // *Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium 9-11 September 2003, Dundee UK*. P. 743–751.
124. Doring E. Recycling of post consumer special glass, present situation and possibilities // *Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium 9-11 September 2003, Dundee UK*. P. 791–800.
125. Kidong Kim, Kicheol Kim, Jonghee Hwang Characterization of ceramic tiles containing LCD waste glass *Ceramics International* // *Ceramics International*.- May 2016.- Volume 42.- Issue 6.- Pages 7626-7631.
126. Sina Mostaghel, Caia Samuelsson Metallurgical use of glass fractions from waste electric and electronic equipment (WEEE) // *Waste Management*.- January 2010.- Volume 30.- Issue 1.- Pages 140-144.
127. Biao Hu, Wenlong Hui Extraction of lead from waste CRT funnel glass by generating lead sulfide – An approach for electronic waste management // *Waste Management*.- September 2017.- Volume 67.- Pages 253-258.
128. Chunfeng Wang, DanYao, Yang Liu, Yufan Wu, Jinyou Shen Development of a novel recycling system for waste cathode ray tube funnel glass based on the integration of nanoscale Fe₀ with ball milling // *Waste Management*.- June 2018.- Volume 76.- Pages 679-686.
129. Xingwen Lu, Xun-an Ning, Da Chen, Kui-Hao Chuang, Kaimin Shih, Fei Wang Lead extraction from Cathode Ray Tube (CRT) funnel glass: Reaction mechanisms in thermal reduction with addition of carbon // *Waste Management*.- June 2018.- Volume 76.- Pages 671-678.

130. Jianfang Lv, Hongying Yang, Zhenan Jin, Minglei Zhao Lead extraction and glass-ceramics synthesis from waste cathode ray tube funnel glass through cooperative smelting process with coal fly ash // Waste Management.- June 2018.- Volume 76.- Pages 687-696.
131. Экология и безопасность жизнедеятельности: Учеб. пособие для вузов/ Д.А. Кривошеин, Л.А.Муравей, Н.Н. Роева и др.; Под ред. Л.А. Муравья. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2000. - 447 с.
132. Глебова И.В., Стифеев А.И. Основные сорбционные параметры распределения ионов свинца в почвах курской области // / Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. 2012.- № 4.- С. 34-37.
133. Методические указания «Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с применением промотходов». МУ 2.1.674-97 от 8.09.1997.
134. Кетов П.А., Фукалова Н.И. Загрязнение водных объектов свинцом (II) электроннолучевых трубок и вторичное использование свинецсодержащего стекла // Теоретическая и прикладная экология.- 2013.- №1.- С. 44-47.
135. Технология стекла. Под ред. Китайгородского И.И. / Издание четвертое. М.: Изд-во литературы по строительству. – 1967.- 564 с.
- 136 . Кетов П.А., Пузанов С.И., Корзанов В.С. Использование вяжущих свойств дисперсных силикатных стекол при утилизации стеклобоя // Строительные материалы.- №5.- 2007.- С.66-67.
137. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М.: Наука, 1980. 503 с.
138. Кетов П.А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // Строительные материалы.- №11.- 2012.- С.22-24.
139. Бубенков О.А., Кетов А.А., Кетов П.А., Кетов Ю.А., Лобастов С.В. Синтез мелкогранулированного пеностеклянного материала из природного аморфного оксида кремния с наноразмерной пористостью // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – www.nanobuild.ru. 2010. - №4.- С. 19-26.

140. Limbachiya M., Meddah M.S., Fotiadou S. Performance of granulated foam glass concrete // *Construction and Building Materials*.- 2012.- V.28.- N 1.- P. 759–768.
141. Кетов П.А., Фукалова Н.И. Переработка свинецсодержащих стекол в строительные материалы // *Экология и промышленность России*.-2013.-№4.- С. 24-27.
142. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов П.А. Научные и технологические аспекты производства пеностекла // *Физика и химия стекла*.- 2015.-Т. 41.-№2.-С.214-221.
143. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов П.А. Получение вспененных материалов на основе синтезируемых силикатных стекол // *Журнал прикладной химии*.- 2013.- Т. 86. - № 7.- С. 1016-1021.
144. Адельсон С.В., Белов П.С. Примеры и задачи по технологии нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия. 1987. 192 с.
145. Кетов П.А. Разработка экологически безопасного энергоэффективного строительного ячеистого материала соответствующего принципам зеленого строительства // *Вестник МГСУ*.- 2018.- Т.13.- Вып.3(114).- С. 368-377.
146. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов П.А. Вторичное использование пеностекла при производстве пеностеклокристаллических плит // *Строительные материалы*.- 2017.- №5.- С.56-59.

Приложения

Общество с ограниченной ответственностью
«ТеплоСтек»

ОКП 57 5200

Група Ж15

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «ТеплоСтек»

А.В. Толмачев

«27» ЯНВАРЯ 2014 г.

ЯЧЕИСТАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА И
ИЗДЕЛИЯ ИЗ НЕЕ т.н. "Teplostek"

Технические условия

ТУ 5752-001-13572436-2014



Дата введения в действие
«05» февраля 2014 г.

Срок действия: постоянно

РАЗРАБОТАНО:

Аспирант ПНИПУ

/ Кетов П.А./

Профессор, д.м.н. ПНИПУ

/ Вайсман Я.И./

2014

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Содержание

1 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ.....	4
2 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	11
3 ПРАВИЛА ПРИЕМКИ.....	12
4 МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ.....	15
5 ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ	17
6 УКАЗАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ	18
7 ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ	19
Приложение А.....	20

Подп. и дата		Име. № дубл.		Взам. име. №		Подп. и дата							
Име. № подл.	Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 5752-001-13572436-2014							
Разраб.						ЯЧЕИСТАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НЕЕ							
Пров.						Лит.	Лист	Листов					
						1	2	22					
Н. контр.						Технические условия							
Утв.						ООО «ТеплоСтек»							

1.4 Основные параметры материалов

1.4.1 Материалы из ячеистой стеклокерамики подразделяют на щебень и песок.

1.4.2 Щебень изготавливают следующих основных фракций:

- от 5 до 10 мм;
- св. 10 до 20 мм;
- св. 20 до 40 мм.

По согласованию с потребителем допускается изготовление щебня фракции от 2,5 до 10 мм, а также смеси фракций от 5 до 20 мм и от 5 до 40 мм.

1.4.3 Щебень в зависимости от средней насыпной плотности подразделяют на марки D150, D200, D250, D300, D350, D400, D450, D500, D600.

Допускается по согласованию с потребителем для конструкционных легких бетонов классов B20 и выше изготавливать щебень марок D700, D800, D900 и D1000.

1.4.4 Щебень в зависимости от марки по прочности подразделяют на марки П10, П20, П25, П35, П50, П75 и П100, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Марка по насыпной плотности	Марки по прочности на сжатие
	щебень
150	П10
200	П20
250	П25
300	П35
350	П50
400	
500	П75
600	П100

1.4.5 Песок в зависимости от средней насыпной плотности подразделяют на марки от D100 до D1000.

1.4.6 Песок в зависимости от зернового состава подразделяют на группы:

- крупный – от 1,25 до 5,0 мм;
- средний – от 0,16 до 2,5 мм;
- порошок – менее 0,16 мм.

Име. № подл.	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 5752-001-13572436-2014	Лист
						5

1.4.7 Песок в зависимости назначения подразделяют на классы:

- для конструкционного бетона;
- для конструкционно-теплоизоляционного бетона;
- для теплоизоляционного бетона;
- для штукатурных растворов.

1.4.8 По согласованию с потребителем допускается изготовление песчано-щебеночной смеси с наибольшей крупностью зерен до 10 мм.

1.4.9 Условное обозначение материала

Условное обозначение материала состоит из названия (щебень, песок), указания фракционного состава щебня, обозначения группы и класса песка, марки щебня по плотности и прочности.

1.5 Физико-механические характеристики изделий (средняя плотность, прочность при сжатии и изгибе, теплопроводность, водопоглощение и морозостойкость) должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 2.

Таблица 2

Марка по плотности	Средняя плотность (объемная масса), кг/м ³	Предел прочности, МПа (кг/см ²), не менее		Теплопроводность, Вт/(м °С), не более	Водопоглощение по объему, %, не более	Морозостойкость, циклов
		при сжатии	при изгибе			
140	121÷150	0,7 (7)	0,15 (1,5)	0,040	10	15
160	151÷170	0,9 (9)	0,18 (1,8)	0,058		
180	171÷190	1,0 (10)	0,20 (2,0)	0,060		
200	191÷125	1,2 (12)	0,25 (2)	0,065		
250	226÷276	1,5 (15)	0,27 (2,7)	0,067		
300	276÷320	1,5 (15)	0,30 (3,0)	0,070		
400	321÷420	3,5 (35)	Не нормируется	0,075		25
500	421÷620	5,0 (50)		0,080		35
600	521÷620	7,5 (75)		0,100		50

1.6 Предельные отклонения от номинальных параметров изделий не должны превышать значений, указанных в таблице 3.

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. име. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	
Име. № подл.	

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

ТУ 5752-001-13572436-2014

Лист
6

Таблица 3
в миллиметрах

Наименование геометрического параметра	Величина предельного отклонения блоков
1. Отклонение линейного размера изделий по длине и ширине толщине (высоте)	$\pm 3,0$ $\pm 2,0$
2. Отклонение от перпендикулярности граней, не более	5,0
3. Отклонение от прямолинейности поверхности граней и ребер, не более	5,0

1.7 Требования к внешнему виду изделий

1.7.1 На изделия не допускаются:

- отбитости и притупленности углов глубиной более 10 мм на блоках;
- отбитости ребер глубиной более 10 мм длиной более 25 мм на блоках.

1.7.2 Изделия должны иметь однородную структуру. Допускается не более одной пустоты на изделии. Пустотами считаются поры или каверны, диаметр которых превышает в десять раз и более средний диаметр пор на изделии.

1.8 Зерновой состав каждой фракции щебня должен соответствовать составу, указанному в таблице 4, зерновой состав песка – составу, указанному в таблице 5.

Таблица 4

Диаметр отверстий контрольных сит, мм	d , наименьший номинальный диаметр контрольных сит	D , наибольший номинальный диаметр контрольных сит	$2D$
Полный остаток на сите, % по массе	От 85 до 100	До 10	Не допускается

1.9 В щебне фракции от 5 до 10 мм и смеси фракций от 5 до 20 мм содержание зерен размером от 5 до 10 мм должно быть от 25 до 50% по массе.

В песчано-щебеночной смеси фракции от 5 до 10 мм содержание щебня крупностью зерен до 10 мм должно быть не более 50% по массе.

1.10 В песке каждого класса содержание зерен крупнее наибольшего и мельче наименьшего номинального размера должно быть не более 15% по массе,

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Име. № дубл.
Име. № подл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

ТУ 5752-001-13572436-2014

Лист
7

при этом в песке, применяемом для приготовления легких бетонов, содержание зерен размером менее 0,16 мм должно быть не более 10%.

Таблица 5

Диаметр отверстия контрольного сита, мм	Полный остаток на контрольном сите, в % по массе, для песка класса			
	1	2	3	4
5	0÷10	0÷10	Не нормируется	-
1,25	30÷50	20÷60		-
0,315	65÷90	45÷80		-
0,16	90÷100	70÷90		0÷10
Проход через сито 0,16 мм	0÷10	10÷30		90÷100

1.11 Величина насыпной плотности, водопоглощение и теплопроводность щебня не должна превышать значений, указанных в таблице 6.

Таблица 6

Марка по насыпной плотности	Насыпная плотность, кг/м ³	Водопоглощение, % по объему, не более	Теплопроводность, Вт/(м °С)
200	До 200 включ.	10	0,053
250	Св. 200 до 250	10	0,062
300	Св. 250 до 300	10	0,073
350	Св. 300 до 350	10	0,085
400	Св. 350 до 400	10	0,097
500	Св. 400 до 500	3,7	0,12
600	Св. 500 до 600	2,3	0,16

Примечание. Теплопроводность регламентируется для щебня, предназначенного для приготовления теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных легких бетонов

Допускается по согласованию с потребителем для конструкционных легких бетонов классов В20 и выше изготавливать щебень марок D700, D800, D900 и D1000.

1.12 Прочность щебня должна соответствовать значениям, приведенным в таблице 7.

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	
Име. № подл.	

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

ТУ 5752-001-13572436-2014

Лист
8

Таблица 7

Марка по прочности	Прочность при сдавливании в цилиндре, МПа
П20	До 0.5
П25	Св. 0.5 до 0.7
П35	Св. 0.7 до 1.0
П50	Св. 1.0 до 1.5
П75	Св. 1.5 до 2.0
П100	Св. 2.0 до 2.5
Примечание. Соотношение между маркой заполнителя по прочности и прочностью при сдавливании в цилиндре допускается уточнять на основании испытания в бетоне по ГОСТ 9758.	

1.13 Щебень, применяемый для изготовления легкого бетона, должен быть морозостойким и обеспечивать заданную марку бетона по морозостойкости. Потеря массы щебня после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания не должна превышать 8%.

1.14 Щебень и песок, применяемые в качестве заполнителей для армированных легких бетонов, должны соответствовать следующим требованиям:

- содержание водорастворимых сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO_3 не должно превышать 1 % по массе;

- структура щебня должна быть устойчивой против силикатного распада, потеря массы при определении стойкости против силикатного распада не должна превышать 5 %;

- потеря массы при кипячении должна быть не более 5 %;

- потеря массы при прокаливании должна быть не более 5 %.

1.15 Пожарно-технические характеристики

1.15.1 Материалы и изделия из ячеистой стеклокерамики относятся к группе горючести НГ по ГОСТ 30244.

1.16 Упаковка

1.16.1 Для упаковки изделий применяют жесткую и мягкую транспортную тару, упаковочные материалы, контейнеры и средства пакетирования, указанные в ГОСТ 25880.

Для упаковки щебня (песка) следует применять многослойные бумажные мешки по ГОСТ 2226, мешки из полимерных материалов по ГОСТ 17811 и ГОСТ

Подп. и дата	
Име. № дубл.	
Взам. инв. №	
Подп. и дата	
Име. № подл.	

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

ТУ 5752-001-13572436-2014

Лист
9

3 ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

3.1 Изделия и материалы должны быть приняты техническим контролем предприятия-изготовителя.

3.2 Изделия и материалы принимают партиями.

3.3 Каждая партия должна состоять:

- из изделий одного вида и марки по плотности, изготовленных на одной технологической линии в течение одной смены, но не более 100 м³;
- из щебня одной фракции и одной марки по насыпной плотности и прочности, из песка одной группы и марки по насыпной плотности, изготовленных на одной технологической линии из сырья одного качества в течение суток, но не более 300 м³ для песка и 50 м³ – для щебня.

3.4 Приемку осуществляют на основании данных входного и операционного контроля по результатам:

- приемо-сдаточных испытаний по прочности при сжатии и изгибе, средней плотности, геометрическим размерам, форме, внешнему виду изделий; по зерновому составу и насыпной плотности щебня (песка); по прочности щебня; по упаковке и маркировке изделий и материала.
- периодических испытаний по теплопроводности, водопоглощению, морозостойкости и гигиенической оценке безопасности изделий и материалов; содержанию водорастворимых сернистых и сернокислых соединений и стойкости против силикатного распада щебня (песка), потери массы при прокаливании и при кипячении щебня (песка).

3.5 Приемо-сдаточные испытания проводят для каждой партии изделий и материалов.

3.6 Приемку изделий и материалов проводят по результатам сплошного и одноступенчатого выборочного контроля.

3.7 При сплошном контроле проверяют наличие и правильность маркировки и упаковку.

3.8 При выборочном контроле проверяют прочность при сжатии и изгибе и среднюю плотность, геометрические размеры, форму и внешний вид изделий; зерновой состав и насыпную плотность щебня (песка); прочность щебня.

3.9 Для проведения выборочного контроля от каждой партии изделий отбирают выборку в количестве 2% от партии, но не менее 10 изделий.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата	ТУ 5752-001-13572436-2014	Лист
						12
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

4.1 Геометрические параметры и дефекты внешнего вида изделий определяют с помощью металлической линейки по ГОСТ 427 или рулетки по ГОСТ 7502 с ценой деления 1 мм, штангенглубиномера по ГОСТ 162, поверочного угольника по ГОСТ 3749, штангенциркуля по ГОСТ 166 и поверочной линейки по ГОСТ 8026.

4.3 Длину, ширину и высоту изделий определяют с помощью металлической линейки или рулетки в трех местах на расстоянии (50 ± 5) мм от каждого края и посередине изделия.

4.4 Отклонение от перпендикулярности граней изделий определяют с помощью поверочного угольника путем приложения его к одной грани и замера наибольшего зазора между другой гранью и внутренним краем угольника.

4.5 Отклонение от прямолинейности ребер и граней изделий определяют с помощью поверочной линейки путем приложения ее к грани или ребру и замером наибольшего расстояния между гранью или ребром и линейкой упаковки.

4.6 Глубину отбитости и притупленности углов или ребер на изделиях измеряют при помощи штангенглубиномера или поверочного угольника и линейки путем измерения зазора между вершиной угла или ребра и поврежденной поверхности угла или ребра.

Длину отбитости ребра измеряют металлической линейкой.

4.7 Прочность изделий при сжатии и изгибе определяют на образцах по ГОСТ 17177.

4.8 Среднюю плотность изделий определяют по ГОСТ 12730.1.

4.9 Водопоглощение ячеистой стеклокерамики определяют по ГОСТ 12730.3.

4.10 Марку по морозостойкости изделий определяют по ГОСТ 25485.

4.11 Теплопроводность изделий определяют по ГОСТ 7076.

4.12 Зерновой состав и насыпную плотность материала, прочность, морозостойкость, потерю массы при кипячении и прокаливании, стойкость против силикатного распада, содержание водорастворимых сернистых и сернокислых соединений, теплопроводность щебня определяют по ГОСТ 9758.

TY 5752-001-13572436-2014

4.13 Удельную эффективную активность естественных радионуклидов определяют гамма-спектрометрическим методом по ГОСТ 30108.

4.14 Горючесть материала устанавливают по п.6 метод 1 ГОСТ 30244.

4.15 Упаковку и маркировку проверяют визуально.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 5752-001-13572436-2014	Лист
						16

5 ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

5.1 Изделия и материалы транспортируют всеми видами транспорта в соответствии с утвержденными в установленном порядке Правилами перевозок грузов соответствующими видами транспорта при условии защиты изделий и материалов от воздействия атмосферных осадков, засорения и механических повреждений.

5.2 Изделия следует хранить в крытых складских помещениях упакованными или уложенными в контейнеры отдельно по видам, маркам и размерам, предохраняя их от механических повреждений.

5.3 Допускается хранение изделий под навесом, защищающим их от воздействия атмосферных осадков и ультрафиолетового излучения.

5.4 Щебень хранят отдельно по фракциям и маркам по насыпной плотности и прочности, песок – по группам и маркам.

5.5 При хранении щебень (песок) следует предохранять от засорения.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата						Лист
					Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	17

ТУ 5752-001-13572436-2014

6 УКАЗАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ

6.1 Изделия и материалы следует применять в соответствии с назначением и требованиями проектной документации конкретных зданий и сооружений.

6.2 Блоки могут применяться в комбинации с другими стеновыми материалами: керамическим и силикатным кирпичом и камнями, блоками из ячеистого бетона с применением строительных растворов или клеящих составов.

6.3 Щебень (песок) применяют в строительстве в качестве теплоизоляционных и звукоизоляционных засыпок.

6.4 Щебень (песок) применяют в качестве заполнителей при изготовлении легких бетонов в соответствии с требованиями ГОСТ 25820 и ГОСТ 25214.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата						Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 5752-001-13572436-2014					18

7 ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

7.1 Предприятие-изготовитель гарантирует соответствие изделий и материалов из ячеистой стеклокерамики требованиям настоящих технических условий при соблюдении потребителем условий применения, транспортирования и хранения, установленных в настоящих технических условиях.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 5752-001-13572436-2014	Лист
						19

Приложение А

**Перечень документов,
на которые даны ссылки в технических условиях**

Обозначение НТД	Наименование НТД
1	2
ГОСТ 2.114-95	ЕСКД. Технические условия
ГОСТ 12.1.007-76	ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
ГОСТ 162-90	Штангенглубиномеры. Технические условия
ГОСТ 427-75	Линейки измерительные металлические. Технические условия
ГОСТ 2226-88	Мешки бумажные. Технические условия
ГОСТ 7076-99	Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме
ГОСТ 7502-98	Рулетки измерительные металлические. Технические условия
ГОСТ 8026-92	Линейки поверочные. Технические условия
ГОСТ 9758-2012	Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний
ГОСТ 12730.1-78	Бетоны. Методы определения плотности
ГОСТ 12730.3-78	Бетоны. Метод определения водопоглощения
ГОСТ 14192-96	Маркировка грузов
ГОСТ 15150-69	Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды
ГОСТ 17177-94	Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний
ГОСТ 17811-78	Мешки полиэтиленовые для химической продукции. Технические условия

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

ТУ 5752-001-13572436-2014

Лист
20

Обозначение НТД	Наименование НТД
1	2
ГОСТ 25214-82	Бетон силикатный плотный. Технические условия
ГОСТ 25485-89	Бетоны ячеистые. Технические условия
ГОСТ 25820-2000	Бетоны легкие. Технические условия
ГОСТ 25880-83	Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение
ГОСТ 30090-93	Мешки и мешочные ткани. Общие технические условия
ГОСТ 30108-94	Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов
ГОСТ 30244-94	Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата	Име. № подл.						Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУ 5752-001-13572436-2014					21	

[illegible]

TY 5752-001-13572436-2014

Лист

22



«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «ТеплоСтек»
А.В.Толмачев

25 июля 2014 года

АКТ

о внедрении ячеистого стеклокристаллического материала

Мы, нижеподписавшиеся, Толмачев А.В., Кетов П.А. составили настоящий акт об опытном внедрении ячеистого стеклокристаллического материала, разработанного аспирантом кафедры охраны окружающей среды ФГБОУ ВПО «Пермский национальный политехнический университет» Кетовым Петром Александровичем.

Для строительства стеновых конструкций частного дома в г.Перми (Пермь, ул. Цветочная) использовался блочный стеклокристаллический материал, изготовленный в соответствии с ТУ 5752-001-13572436-2014.

С 4 мая по 25 июля 2014 года пр. и производстве работ по кладке наружных стен частного жилого дома общей площадью 160 м² был использован ячеистый стеклокристаллический материал. Объем использованного материала 65 м³ при следующих параметрах построенного здания: конструкция каркасная с монолитным железобетонным каркасом, толщина наружных стен 200 мм, габаритные размеры в плане 10х12 м, высота 6,5 м. При строительстве использовались блоки стеклокристаллического материала размером 800х400х200 мм марки по плотности 200.

Экономический эффект составил 7200 рублей на кубометр материала или суммарно 468 тысяч рублей в ценах 2014 года.

Должность	Подпись	Расшифровка	Дата
Аспирант кафедры «Охраны окружающей среды» ФГБОУ ВПО «ПНИПУ»		П.А.Кетов	25.07.2014
Д.мед.наук, профессор, кафедры «Охраны окружающей среды» ФГБОУ ВПО «ПНИПУ»		Я.И.Вайсман	25.07.2014

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ В ВЛАДИМИРСКОЙ ОБЛАСТИ**

Испытательный Лабораторный Центр, аттестат № ГСЭН.RU.ЦОА.017, Гос. реестр № РОСС RU.0001.510136
Юридический, почтовый адрес: 600005, г. Владимир, ул. Токарева, 5
Тел. (4922) 535828, 535836, 535835, факс (4922) 535828

Регистрационный номер: 1617
от 16.04.2014 г.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель главного врача ФБУЗ
"Центр гигиены и эпидемиологии
Владимирской области"

А.Н. Брыченков



ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ № 435

1. Наименование продукции: ЯЧЕИСТАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НЕЕ.
2. Организация-изготовитель: ООО «Теплостек», 117042, г. Москва, ул. Поляны, д. 45.
3. Получатель заключения: ООО «Теплостек», 117042, г. Москва, ул. Поляны, д. 45.
4. Представленные материалы:
 - ТУ 5752-001-13572436-2014;
 - Протокол лабораторных исследований Испытательного лабораторного центра ООО «Микрон» (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.21AB72; Аттестат аккредитации № ГСЭН.RU.ЦОА.764) № 1/04-13 от 09.04.2014 г.
5. Область применения продукции: гражданское и промышленное строительство

ПРОТОКОЛ ЭКСПЕРТИЗЫ ПРОДУКЦИИ

Санитарно-эпидемиологическая экспертиза продукции проведена на соответствие положением Раздела II «Требования к продукции, изделиям, являющимся источником ионизирующего излучения, в том числе генерирующего, а также изделиям и товарам, содержащим радиоактивные вещества» главы II Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) на основании представленных результатов лабораторных исследований, данных нормативно-технической документации изготовителя продукции.

Результаты лабораторных исследований продукции соответствуют вышеуказанным требованиям:

- Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг - не более 370.

ВЫВОДЫ:

На основании результатов экспертизы представленной документации, результатов лабораторных исследований, заявленная продукция - ЯЧЕИСТАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НЕЕ может быть использована для гражданского и промышленного строительства.

Условия безопасного применения, хранения, транспортирования, маркировки, утилизации продукции в соответствии с требованиями «Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)» утв. решением Комиссии таможенного союза №299 от 28.05.2010», действующей нормативной документацией, ТУ 5752-001-13572436-2014.

Эксперт - врач ФБУЗ
«Центр гигиены и эпидемиологии
в Владимирской области»



А.А. Брыченков





СИСТЕМА ДОБРОВОЛЬНОЙ СЕРТИФИКАЦИИ В ОБЛАСТИ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
регистрационный № РОСС RU.M704.04ЮАБ0

СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ

№ **НСОПБ.RU.ПР173.Н.00039**
(номер сертификата соответствия)

012201
(учетный номер бланка)

ЗАЯВИТЕЛЬ
(наименование и местонахождение заявителя)

Общество с ограниченной ответственностью «Теплостек» (ООО «Теплостек»)
Адрес: РФ, 123317, г. Москва, Москва-Сити, МФК «Город Столиц» пресненская наб., 8
ОГРН: 1127747117354. Телефон: +7 495-787-85-35, факс: +74959818500 доб.2.

ИЗГОТОВИТЕЛЬ
(наименование и местонахождение изготовителя продукции)

Общество с ограниченной ответственностью «Теплостек» (ООО «Теплостек»)
Адрес: РФ, 396650, Воронежская область, г. Россошь, ул. Малиновского 50/5, литера п/В, В,
В1, в. ОГРН: 1127747117354. Телефон: +7 495-787-85-35, факс: +74959818500 доб.2.

ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ
(наименование и местонахождение органа по сертификации, выдавшего сертификат соответствия)

ООО «Пожпромтест», ОГРН: 1117746505480, 107078, г. Москва, ул. Новая
Басманная, дом 23Б, стр. 20. Телефон/факс: +7 (499) 346-20-85.
Свидетельство о подтверждении компетентности № НСОПБ ЮАБ0.RU.ОС.ПР.173
действительно до 05.09.2014 г.

**ПОДТВЕРЖДАЕТ, ЧТО
ПРОДУКЦИЯ**
(информация о сертифицированной продукции, позволяющая провести идентификацию)

Изделия из ячеистой стеклокерамики размерами 800 код ОК 005 (ОКП)
x1200 и 400x800 мм, толщиной от 50 до 200 мм, 57 5200
плотностью 170 кг/м³, марки D140-D600, выпускаемые
по ТУ 5752-001-13572436-2014.
Серийный выпуск.

код ТН ВЭД России

СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ
(наименование национальных стандартов, стандартов организаций, сводов правил, условий договоров на соответствие требованиям которых проводилась сертификация)

ГОСТ 30244-94 «Материалы строительные.
Методы испытаний на горючесть» п. 6, метод 1.
Негорючий материал (НГ).

**ПРОВЕДЕННЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
(ИСПЫТАНИЯ) И ИЗМЕРЕНИЯ**

Протокол сертификационных испытаний № ДПБ-86/04-2014 от
16.04.2014 г., ИЛ ООО «Пожарная Сертификационная Компания»,
рег. № НСОПБ ЮАБ0.RU.ИЛ.ПР.168 от 30.01.2014 г., адрес: 125319, г.
Москва, ул. Аэропортовская 1-я, дом. 6, корпус 6 оф. 1-4

ПРЕДСТАВЛЕННЫЕ ДОКУМЕНТЫ
(документы, представленные заявителем в орган по сертификации в качестве доказательств соответствия продукции)

Сертификат соответствия системы менеджмента качества
изготовителя требованиям ГОСТ ISO 9001-2011 (ISO 9001:2008),
№ СДС.НПС.RU.001.ОС.04.00191 от 20.01.2014 г., выдан
ОС ООО «ЭкоМет», рег. № СДС.НПС.001.ОС.04.

СРОК ДЕЙСТВИЯ СЕРТИФИКАТА СООТВЕТСТВИЯ с 22.04.2014 по 21.04.2017



Руководитель
(заместитель руководителя
органа по сертификации)
(подпись, инициалы, фамилия)

Эксперт (эксперты)
(подпись, инициалы, фамилия)

М.А. Максурова М.А. Максурова
Д.Л. Голубева Д.Л. Голубева

