

Вторичное использование стеклобоя в производстве теплоизоляционных материалов

Григорьева Ю.А.

Экологические проблемы, имеющие в настоящее время глобальный характер, возникают преимущественно вследствие неконтролируемого воздействия человечества на окружающую среду. В связи постоянным совершенствованием и интенсификацией технологий возрастает количество складываемых на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО). Это позволяет говорить о том, что полигоны ТБО по уровню отрицательного воздействия на окружающую среду занимают одно из первых мест среди отраслей народного хозяйства. Кроме того, ряд компонентов ТБО потенциально могут быть вторично использованы, но этого не происходит вследствие несовершенства существующих технологий. Это приводит к дополнительному извлечению полезных ископаемых, даже в тех случаях, когда такое сырье может быть заменено на определенные компоненты ТБО [1].

К настоящему моменту на территории Казахстана накопилось 43 млрд. тонн твердых бытовых отходов. Из них 600 млн. тонн – токсичных. При этом ежегодно объем накапливаемых ТБО увеличивается на 700 млн. тонн. Их утилизация в полезное вторичное сырье представляется перспективным направлением, как с точки зрения экономической привлекательности, так и экологической безопасности [2].

В полной мере проблема негативного воздействия на окружающую среду относится к такому компоненту ТБО как стеклобой. Наряду с совершенствованием технологий переработки ТБО, необходимо отметить, что стеклобой до сих пор остается одним из наиболее трудно утилизируемых компонентов. Несмотря на невысокий класс опасности стеклобоя, его количество, складываемое в окружающей среде, вследствие сложности утилизации продолжает расти. Кроме того, производство стекла как материала, требует существенных материальных и энергетических затрат, поэтому представляется нецелесообразным производство стекла, и сопутствующая нагрузка на окружающую среду, в тех случаях, когда имеется возможность использовать стеклобой.

Эффективному вторичному использованию может подвергаться только сортовой стеклобой. Однако, несмотря на значительные успехи в вопросах отдельного сбора стеклобоя и его сортировки, имеется ряд причин, по которым до сих пор не используется значительная доля несортного стеклобоя, на который не существует технологий переработки или вторичного использования. Поэтому на каждый из полигонов ТБО ежегодно вывозятся десятки тысяч тонн стеклобоя, который оказывает комплексное негативное воздействие на окружающую среду.

Вследствие значительных объемов не утилизируемого стеклобоя, с каждым годом растет площадь земель, выводимых из хозяйственного оборота под полигонами ТБО. Процесс вымывания отдельных компонентов из стеклобоя под воздействием атмосферных осадков

приводит к загрязнению грунтовых вод. Пыль стеклобоя разносится ветром и негативно воздействует на состояние атмосферного воздуха вблизи полигонов ТБО [1].

В основу работы, раскрывающую потенциальные возможности утилизации техногенных стекол, было положено теоретическое положение о том, что стекла в тонкодисперсном состоянии при повышенных температурах в щелочной среде обладают вяжущими свойствами и способны в результате омоноличивания твердой фазы образовывать прочный строительный материал. После сортировки, дробления, помола и рассеивания на фракции стекло можно считать полностью подготовленным для получения строительных материалов. Наиболее простым и доступным вариантом утилизации стеклобоя является традиционная технология изготовления мелкозернистого бетона, где стеклобой выступает в качестве заполнителя.

В связи с изложенным, актуальное значение приобретает вопрос разработки состава вяжущего на основе стеклобоя способного набирать прочность в нормальных температурно-влажностных условиях или при тепловой обработке при температурах не более 100°C. На основе полученного вяжущего подобрать состав и разработать энергосберегающую технологию получения теплоизоляционно-конструкционного ячеистого бетона и определить рациональные области применения материала [3].

Материалы на основе стеклобоя отвечают соответствующим требованиям действующих ГОСТов. Более того, они не уступают по своим общестроительным и функциональным свойствам современным аналогичным материалам на основе традиционных вяжущих. А по ряду показателей, таких как биостойкость, теплопроводность, кислотостойкость, даже превосходят их.

Актуальность темы исследования определяется его направленностью на разработку ресурсосберегающей технологии производства эффективных строительных материалов с использованием техногенного сырья и повышение технических характеристик теплоизоляционных изделий; рациональным использованием многотоннажных отходов.

В ходе экспериментальных исследований оптимизированы составы сырьевых смесей, содержащих тонкомолотый бой стекла, жидкое стекло и порообразователь.

В экспериментах использованы следующие материалы: стеклобой; кремнеземистые наполнители – отходы теплоэнергетики: зола ТЭЦ и микросфера; связующее – натриевое жидкое стекло; пенообразователь синтетический – «Фэйри»; ускоритель твердения – кремнефторид натрия; газообразователь – перекись водорода 40%.

В проекте применялось натриевое жидкое стекло со средней плотностью 1320 кг/м³, силикатным модулем 2,2 и массовой долей воды 50%.

Жидкое стекло натриевое применяется в основном, как добавка к различным строительным материалам. Его добавление увеличивает прочность, долговечность строительных материалов, способствует повышению их огнеупорных свойств. Строительные конструкции,

выполненные из растворов с добавками натриевого жидкого стекла, приобретают повышенную стойкость к воздействию окружающей среды. Натриевое стекло является экологически чистым антисептиком. Поэтому его использование гарантирует предотвращение образования грибка, плесени или гнили. Взаимодействие жидкого стекла с кремнеземистыми наполнителями происходит по реакции:



Твердение растворов и бетонов на основе жидкого стекла обеспечивается, прежде всего, коагуляцией коллоидного кремнезема. Выделяющийся из раствора гель SiO_2 и цементирует частицы заполнителя и тем самым обуславливает процесс схватывания и твердения. Для выделения геля из жидкого стекла в состав бетона вводят кремнефтористый натрий.

При смешивании натрия с жидким стеклом происходит образование твердого пористого вещества, представляющего собой смесь NaF с SiO_2 и с частично непрореагировавшими щелочным силикатом и кремнефтористым натрием. Прочность материала обуславливается цементирующим действием выделяющегося геля SiO_2 . Частицы кремнезема связываются между собой и образуют прочный кремнеземистый скелет, в промежутках которого находятся частицы NaF и Na_2SiF_6 .

Схватывание и твердение жидкого стекла с добавкой Na_2SiF_6 представляет собой сложный процесс. Через довольно продолжительный промежуток времени затвердевшая смесь имеет сильно щелочную реакцию, тогда как при полном взаимодействии продукты реакции должны получаться нейтральными. Поэтому следует считать, что кремнефторид натрия в смеси с трехмодульным стеклом должен оставаться непрореагировавшим. Рентгеноструктурным анализом не удастся установить в затвердевшей смеси присутствия свободного Na_2SiF_6 [4].

Стеклобой - бой стекла, образующийся при производстве и использовании стеклянных изделий и листового стекла.

Стекланный порошок, получаемый из отходов тарного и оконного стекла имеет насыпную плотность – 1600 кг/м³. Перед использованием бой стекла подвергается мойке, дроблению и помолу. Основу техногенных стекол составляет аморфный кремнезем. Химический состав боя стекла в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав боя стекла, %

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	SO_3	Прочее
72	1,8	6,5	4	14,3	0,4	1

В качестве пеноконцентрата применяется синтетический пенообразователь – Фэйри. Фэйри (русс. Фэйри Окси, в переводе с англ. Fairy – Фея) – в основном используется в качестве моющего средства, производимого компанией «Procter & Gamble».

Пенообразование (в соответствии с ГОСТ 22567.1-77). Уровень pH – 8,1. (по ГОСТ 22567.5-93). Кратность пены – 12. Состав средства «Фэйри»: вода, sodium laureth sulfate, lauramine oxide (неионное ПАВ), полипропилен гликоль, хлорид натрия (столовая соль), отдушка,

polyethyleneimine ethoxylate propoxylate, phenoxyethanol (органический растворитель), 1,3-cyclohexanedimethanamine (специальный растворитель), sodium hydroxide, methylisothiazolinone, пропилен гликоль, красители, кумарин (отдушка), linalool [5].

В экспериментальных исследованиях использовали методы, обеспечивающие подготовку исходных сырьевых материалов, приготовление формовочных масс, определение характеристик пены, поризацию композиций, твердение и испытание ячеистых материалов, определение термостойкости композиций. Для оценки эффективности поризации определяли кратность пены. Подготовка сырьевых материалов предполагала измельчение и последующее просеивание техногенных материалов для получения порошка с остатком на сите № 014 не более 5 – 10%. Раствор жидкого стекла требуемой плотности, готовили перемешиванием с водой, значение плотности измеряли ареометром.

Приготовление формовочной массы: кремнефторид натрия тщательно перемешивали с жидким стеклом, затем добавляли пеноконцентрат и все еще раз перемешивали (вручную). Сухие компоненты составов тщательно перемешивали, затем всыпали в раствор, после чего масса подвергалась вспениваю с помощью мешалки миксерного типа в течение 2 мин. Скорость вращения перемешивающего механизма 600 об/мин. Подвижность пенобетонных смесей определяли на малом вискозиметре Суттарда по диаметру расплыва смеси. Диаметр формовочных масс – 50 мм. Твердение и испытание образцов: формовали образцы размером 40x40x40 см, которые твердели в нормальных условиях, после производили распалубку, определяли плотность. Прочность композиций измеряли на гидравлическом прессе Р – 10. Сушку образцов производили в лабораторном сушильном шкафу ШС-3 при температуре 50°C.

Эффективность жидкостекольных композиций подтверждена целым рядом исследований [6-11]. Щелочесиликатные композиции затворяют жидким стеклом, поэтому необходимы сведения о вспениваемости такого затворителя. В качестве пенообразователя используется пеноконцентрат Фэйри. Для сравнения пену готовили также на основе воды. Для получения пены в жидкость объемом 50 мл вводили по 2 мл пеноконцентрата, после предварительного перемешивания массу вспенивали в течение 2 мин. Показатели кратности и синерезиса обеих пен представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики пены

Вре мя, мин	Уменьшение объема, %		Истечение жидкости, %		Средняя плотность, кг/м ³		Кратность	
	на воде	На жидком стекле	на воде	На жидком стекле	на воде	На жидко м стекле	на воде	На жидком стекле
0	0	0	0	0	87	208	12	5
10	8,3	20	29	15				
20	15,0	36	38	31				
30	23,0	52	50	48				
40	33,0	64	56	60				
50	38,0	72	60	69				
60	43,0	80	63	75				
70	48,0	82	67	79				
80	55,0	84	75	83				
90	62,0	88	81	86				

Сравнительная характеристика обеих пен свидетельствует, что пены на основе жидкого стекла характеризуются большей плотностью и меньшей устойчивостью, указанные особенности обусловлены повышенной плотностью жидкости затворителя.

Для определения техногенных материалов, обеспечивающих твердение щелочесиликатных композиций, использовали тонкомолотые техногенные материалы которые, затворяли раствором жидкого стекла плотностью 1320 кг/м³. Используются: зола ТЭЦ, стеклобой, микросфера.

Жидкое стекло вводилось в количестве, которое обеспечивало получение удобоформуемой массы. Так как наполнители имеют различную среднюю плотность и размер частиц, то для получения композиций с одинаковой удобоукладываемостью подбирали необходимое «жидкое: твердое» отношение (Ж/Т). Результаты эксперимента приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние вида техногенного наполнителя на свойства щелочесиликатных композиций

Вид наполнителя	Средняя плотность, кг/м ³	Ж/Т	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут		
			3	7	28
Зола ТЭЦ	1375	0,71	5,6	9,6	33,0
Стеклобой	1875	0,38	6,9	14,4	46,0
Микросфера	750	0,89	4,3	10,8	16,3

Результаты экспериментальных исследований подтвердили возможность применения этих наполнителей для производства

щелочесиликатных материалов. Композиции с наполнителем – стеклобоем – имеют наибольшую плотность и прочность; с наполнителем в виде микросферы и золы ТЭЦ образцы обладают наименьшей плотностью и прочностью.

Щелочесиликатные композиции затворяют жидким стеклом, поэтому необходимы сведения о вспениваемости такого затворителя. Для проведения исследования было использовано жидкое стекло плотностей 1,2; 1,3 и 1,4 кг/м³. В качестве пенообразователя использовали пенообразователь Фэйри. Для получения пены в жидкость объемом 50 мл вводили по 2 мл пеноконцентрата, после предварительного перемешивания массу вспенивали в течение 2 мин. Показатели кратности и синерезиса пен представлены в таблицах 4. Сравнительная характеристика пен свидетельствует, что пены на основе жидкого стекла с большей плотностью характеризуются большей средней плотностью и меньшей устойчивостью пены.

Таблица 4 – Характеристика пены на пенообразователе Фэйри

Время, мин	Уменьшение объема, %			Истечение жидкости, %			Средняя плотность, кг/м ³			Кратность		
	Плотность жидкого стекла, кг/м ³											
	1,2	1,3	1,4	1,2	1,3	1,4	1,2	1,3	1,4	1,2	1,3	1,4
0	0	0	0	0	0	0	300	307	469	4	4	2,8
15	0	0	11	100	50	20						
30	25	0	29	100	60	50						
45	50	0	29	100	70	60						
60	50	0	29	100	80	70						

Исследуемые формовочные массы подвергались вспениванию. В качестве пеноконцентрата использован – пенообразователь Фэйри (4% от объема вяжущего).

Формовочная масса готовилась в следующем порядке: в жидкое стекло всыпали кремнефторид натрия; смесь перемешивали. Затем вводили пеноконцентрат и кремнеземсодержащий наполнитель – стеклобой. Массу вспенивали с помощью миксера в течение 2 мин. Формовочная масса готовилась с разным соотношением Ж:Т – для выявления оптимального. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Влияние Ж:Т отношения на состояние пеномассы и свойства образцов

Ж:Т	Средняя плотность пеномассы, кг/м ³	Кратность пеномассы	Средняя плотность образцов в возрасте, сут, кг/м ³		Предел прочности при сжатии, в возрасте 7 суток, МПа
			1	7	
1:1,5	617	4,5	577	-	-
1:1,55	565	5,0	619	-	-
1:1,6	570	5,0	488	404	0,75
1:1,65	603	4,8	551	445	0,83
1:1,7	652	4,5	528	429	1,00
1:1,75	627	4,8	551	447	0,96
1:1,8	616	5,0	529	430	0,97
1:1,85	672	4,6	583	482	1,23
1:1,9	670	4,5	574	471	1,21
1:1,95	650	5,0	568	465	1,21
1:2	634	5,2	552	462	1,10

Исследования материала на основе жидкого стекла и тонкомолотого техногенного материала – стеклобоя, подтвердили целесообразность использования отходов в качестве наполнителей. Композиции на основе стеклобоя характеризуются высокой средней плотностью и показателями по прочности. Исследуемые образцы быстро схватываются и твердеют. Выявлены условия, обеспечивающие получение высокопористых пеноматериалов из щелочесиликатных композиций. Для обеспечения высокой вспенивающей способности материалов предпочтительно использование пенообразователя Фэйри в количестве 4% от массы жидкого стекла. Определено влияние отношения «жидкое: наполнитель» (Ж:Т) на свойства композиций. Установлено, что композиции с Ж:Т=1:2 отличаются оптимальной плотностью – 460 кг/м³ и прочностью – 1,1 МПа в возрасте 7 суток. Составы формовочных смесей для производства изделий включают: вяжущее – натриевое жидкое стекло, наполнитель – стеклобой, ускоритель твердения – кремнефторид натрия, пенообразователь – Фэйри.

Результаты научных исследований, технологические решения свидетельствуют о технической возможности, экологической целесообразности и экономической эффективности использования стеклобоя в производстве теплоизоляционных материалов.

Библиографический список

1. Ханов, Н.С. О некоторых проблемах производства и использования пенобетона / Н.С. Ханов // Строительные материалы. – 2008. – №6. – С. 31 – 32.
2. Мусабаева, А.А. Строительство Казахстана на подъеме / А.А. Мусабаева // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006. – № 5. – С. 8 – 12.
3. Дворкин, О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: Учебно-справочное пособие / Л.И.Дворкин, О.Л.Дворкин. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368 с.
4. Иващенко, А.И. Бетоны на жидком стекле / А.И. Иващенко. – Режим доступа: <http://www.yandex.ru>.
5. «Procter & Gamble». Моющее средство «Fairy» / – Режим доступа: <http://www/google.ru>.
6. Сидоров, В.И. Легкий жаростойкий бетон ячеистой структуры / В.И. Сидоров // Строительные материалы. – 2003. – №8. – С. 17-19 .
7. Федосов, С.В. Жаростойкий фибропенобетон / С.В.Федосов, Г.В.Серегин, И.Е.Чужбинкина // Научный журнал Орловского государственного технического университета «ИЗВЕСТИЯ ОрелГТУ», Строительство. Транспорт. – 2009. – №553. – С. 86-89.
8. Кутугин, В.А. Получение теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла / В.А. Кутугин, В.А. Лотов. – Режим доступа: <http://www/yandex.ru>.
9. Сидоров, В.И. Получение эффективных водостойких утеплителей путем холодного вспенивания композиций жидкого стекла с некоторыми минеральными вяжущими / В.И. Сидоров, Н.И. Малявский, Б.В. Покидько. – Режим доступа: <http://www/yandex.ru>.
10. Кудяков, А.И. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированного жидкого стекла из микрокремнезема / А.И. Кудякова, Т.Н. Радина, М.Ю. Иванова. – Режим доступа: <http://www/yandex.ru>.
11. Шаршов, М.В. Разработка составов жаростойких бетонов на основе шлакового вяжущего активированного жидким стеклом / М.В Шаршов. – Режим доступа: <http://www.yandex.ru>.