

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



Бондаренко Марина Алексеевна

**РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ОБЛИЦОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ**

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Бессмертный Василий Степанович

Белгород 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Эффективность использования вторичного стекольного боя	13
1.1.1 Источники и объемы образующегося стекольного боя	13
1.1.2 Основные направления использования стекольного боя в технологии силикатных и композиционных материалов.....	16
1.1.3 Разработки в области использования стеклянных бытовых отходов в технологии силикатных материалов.....	21
1.2 Взаимодействие стекла со щелочами.....	26
1.2.1 Механизм взаимодействия щелочей с силикатными стеклами..	26
1.2.2 Модифицирование кварцсодержащих материалов щелочами....	28
1.2.3 Физико-химические основы механоактивации материалов и их роль в технологических процессах.....	32
1.3 Использование стеклобоя в вяжущих композициях.....	35
1.3.1 Виды и технологии изготовления стеклобетонов.....	35
1.3.2 Влияние ингибиторов и стекол различного химического и фракционного состава на щелочно-кремниевую реакцию в стеклобетонах.....	39
1.3.3 Использование тонкоизмельченного стекла в технологии изготовления стеклобетонов.....	43
1.3.4 Использование жидкого стекла в бетонах и композиционных материалах.....	46
1.3.5 Плазмохимическое модифицирование силикатных материалов.....	48
1.3.6 Защитно-декоративные покрытия на бетонах и композиционных материалах на основе цветных и бесцветных стекол.....	49
1.4 Выводы	50

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ	
МАТЕРИАЛЫ	54
2.1 Методика исследований	54
2.2 Объекты исследования	58
2.3 Выводы	63
3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЛИЦОВОЧНОГО	
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОЩЕЛОЧНОГО	
ВЯЖУЩЕГО.....	64
3.1 Разработка рабочей гипотезы создания облицовочного материала на основе боя стекла	64
3.2 Разработка составов облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя	70
3.3 Исследование микроструктуры облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного щелочами.....	73
3.3.1 Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН.....	73
3.3.2 Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного NaOH	77
3.3.3 Механизм формирования макро- и микроструктуры облицовочного материала на основе стеклобоя, модифицированного гидроксидами Na и K	80
3.3.4 Исследование фазового состава облицовочного материала.....	84
3.3.5 Влияние времени помола и термообработки на прочностные характеристики облицовочного материала.....	87
3.3.6 Исследование процессов дегидратации облицовочного материала	91

3.3.7 Огневая полировка облицовочного материала	95
3.4 Выводы	102
4 РАЗРАБОТКА ОБЛИЦОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО СТЕКЛО В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО.....	104
4.1 Разработка составов вяжущих композиций с использованием механоактивированного стекла	104
4.2 Исследование влияния тепловлажностной обработки на физико- механические характеристики вяжущих композиций.....	108
4.3 Исследование влияния механоактивированного стекла на процессы дегидратации композиционного вяжущего.....	109
4.4 Исследование влияния скорости нагрева на процессы дегидратации композиционных вяжущих с механоактивированным стеклобоем	111
4.5 Исследование фазового состава вяжущих композиций	123
4.6 Исследование микроструктуры вяжущих композиций	124
4.7 Выводы	126
5 РАЗРАБОТКА ОБЛИЦОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	128
5.1 Исследование отходов обогащения железистых кварцитов КМА....	128
5.2 Разработка технологии и составов облицовочного материала на основе стеклобоя и отходов КМА	133
5.3 Выводы	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	143
ПРИЛОЖЕНИЯ	175

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Традиционные технологии различных облицовочных материалов требуют использования дорогостоящих и дефицитных сырьевых материалов. В настоящее время проведены многочисленные исследования в области создания технологий облицовочных материалов на основе стеклянных бытовых отходов (СБО) и техногенных отходов промышленности.

По оценкам специалистов только около 10% СБО и отходов горнорудной промышленности в России используются в различных отраслях промышленности. Проблема использования СБО связана с тем что до настоящего времени в РФ не производятся на должном уровне сбор стеклотары и отсутствует нормативная база для организации производства, например, стеклобетонов и композиционных материалов. Также следует отметить, что широкое внедрение разработанных технологий ограничено рядом факторов, основным из которых является непостоянство химического состава отходов СБО.

К настоящему времени в РФ ежегодно образуется около 1,5 млн. т. стеклобоя в виде различных видов стеклотары и 1,2 млн. т. листового стекла, захоронение которых на территории России запрещено распоряжением Правительства РФ № 1589-Р от 25.07.2017. Разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии облицовочных материалов на основе СБО является актуальной научной задачей, поскольку затрагивает как экологические, так и экономические аспекты. Настоящая работа выполнялась в рамках программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова по ряду тем, в том числе «Разработка научно-технологических основ (бережливого) модифицирования строительных композиционных стеклокристаллических материалов на основе местных источников сырья и техногенных отходов промышленности высококонцентрированными источниками энергии» № А-9/20 от 15.01.2020.

Степень разработанности темы. Несмотря на значительный объем работ, посвященных разработке технологий облицовочных материалов с использованием техногенных отходов промышленности, вопрос создания ресурсо- и энергосберегающих технологий облицовочных материалов на основе смешанного стеклобоя не в полной мере реализована как у нас в стране, так и за рубежом. Доказана высокая эффективность модифицирования кремнийсодержащего сырья гидроксидом натрия. Однако в научной литературе не нашел отражение вопрос модифицирования механоактивированного стеклобоя гидроксидами калия и натрия, а также влияния щелочного компонента на вяжущие свойства механоактивированных стеклопорошков.

Недостаточно экспериментальных данных по влиянию механоактивированного стекла на вяжущие свойства в составе стеклобетонов.

Решением, не применяемым ранее, является разработка безобжиговой технологии облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН и NaOH и получение вяжущих композиций с частичной заменой в своем составе клинкерных минералов механоактивированным стеклобоем.

Цель работы. Разработка физико-химических принципов ресурсо- и энергосберегающей технологии облицовочных строительных материалов на основе стеклобоя.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- разработка технологии облицовочного строительного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами калия и натрия;
- установление закономерностей формирования структуры и фазового состава облицовочного строительного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами калия

и натрия;

– исследование влияния огневой полировки высококонцентрированными источниками энергии на микроструктуру и эксплуатационные свойства облицовочного материала;

– разработка технологии облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в составе композиционного вяжущего;

– разработка технологии облицовочного материала на основе стеклобоя и техногенных отходов промышленности.

Научная новизна работы.

Разработаны научно-технологические решения получения облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами щелочных металлов, а также в составе композиционного вяжущего и с отходами обогащения железистых кварцитов КМА.

Разработана технология облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в количестве 77,5-80 % модифицированного NaOH и KOH в количестве 3,0-3,5% при совместном усреднении и последующей тепловлажностной обработке при 85°C, обеспечивающая получение конечного продукта с высокими эксплуатационными показателями.

Установлены закономерности структурообразования облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя модифицированного KOH, заключающиеся в образовании в межпоровом пространстве столбчатых и игольчатых кристаллов первого типа размером 20-150 мкм и второго типа размером 2-5 мкм, растущие с поверхности механоактивированных частиц, что обеспечивает получение облицовочного материала с прочностью, на сжатие $25,8 \pm 0,2$ МПа, плотностью 1835 кг/м³ и коэффициентом размягчения 0,89.

Установлен характер влияния огневой полировки

высококонтрированными источниками энергии облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного NaOH и KOH, заключающийся в образовании зон ликвации, обогащенных оксидом кремния, что обеспечивает его высокую долговечность за счет повышения твердости с 489 до 539 HV, водостойкости с 4/98 до 3/98 гидролитического класса, кислотостойкости с 98,2% до 98,8% и щелочестойкости с 97,1% до 97,5% огненнополированной поверхности.

Установлены закономерности структурообразования облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в составе композиционного вяжущего, заключающиеся в образовании цеолитоподобных натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов типа гмеленита состава $(\text{Na}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и томсонита $\text{NaCaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Установлены закономерности структурообразования и фазового состава облицовочного материала на основе стеклобоя, отходов обогащения железистых кварцитов КМА и жидкого стекла, заключающиеся в образовании при термической обработке пересыщенного оксидами железа расплава, с последующей кристаллизацией из расплава гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гиперстена ($\text{MgSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3$).

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложен механизм структурообразования облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного щелочами, заключающийся в том, что диффузионно-контролируемый процесс взаимодействия щелочей с механоактивированными частицами стекла смещается в кинетическую область в условиях интенсивного перемешивания и повышенных температур с образованием зародышей кристаллизацией и последующим ростом силикатов натрия и калия состава: Na_2SiO_3 , $\text{Na}_6\text{Si}_{40}\text{O}_{83}$, Na_4SiO_4 , $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, K_4SiO_4 , $\text{K}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}$, $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, K_2SiO_3 .

Сформулированы теоретические представления о принципах

разработки технологии облицовочных материалов на основе механоактивированного стекла, модифицированного гидроксидами КОН и NaOH.

Дополнены теоретические представления о процессах структуро- и фазообразования облицовочного материала на основе механоактивированного боя стекла, модифицированного КОН и NaOH.

Разработана и запатентована ресурсо- и энергосберегающая технология и составы облицовочных материалов на основе механоактивированного тонкодисперсного стекла, модифицированного КОН и NaOH.

Разработана ресурсо- и энергосберегающая технология облицовочного материала на основе механоактивированного стекла в составе композиционного вяжущего. Показано, что при совместном помоле портландцемента и стеклобоя при достижении удельной поверхности 5800-6400 см²/г с содержанием дисперсного стекла 30-50 мас. % стеклобетон соответствует классу В30-В40, что удовлетворяет требованиям нормативных документов. Разработанные составы позволяют заменить часть дорогостоящего цемента на стеклобой.

Разработаны и запатентованы составы на основе СБО, отходов обогащения железистых кварцитов КМА и жидкого стекла. Показано, что жидкое стекло способствует интенсивному образованию стеклофазы, уплотнению материала и существенно снижает температуру термообработки.

Разработанные технологии рекомендованы к широкому промышленному внедрения на действующих технологических линиях с использованием только отечественного оборудования.

Методология работы и методы исследований. Методологической основой диссертационной работы является комплексный анализ системы «стекло-щелочь-вода». Идея базируется на результатах анализа фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых в области теории разрушения силикатных стекол и модифицирования кремнийсодержащих материалов гидроксидами щелочных металлов

(Безбородов М.А., Минько Н.И., Гороховский А.В., Сигаев В.Н., Алейников Ф.К., Молчанов В.С., Каминская В.С. Адамс П.Б., Броше М., Продон М., Бергер Э. и др.).

Исследование свойств облицовочных материалов производили с применением рентгенофлуоресцентного метода, сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА). Микротвердость, водостойкость, кислотостойкость, щелочестойкость, прочность на сжатие определяли с использованием действующих ГОСТов.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование и экспериментальное подтверждение ресурсо- и энергосберегающей технологии облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного щелочами, а также в составе композиционного вяжущего и с отходами КМА;
- закономерности формирования фазового состава, макро- и микроструктуры облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН и NaOH;
- характер влияния огневой полировки высококонцентрированными источниками энергии облицовочных материалов на физико-химические показатели огненно-полированной лицевой поверхности;
- закономерности формирования фазового состава облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в составе композиционного вяжущего;
- физико-химические особенности формирования фазового состава облицовочного материала на основе СБО, отходов КМА и жидкого стекла.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов работы подтверждается использованием комплекса современных методов исследований и высокотехнологического оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова. Полученные результаты

не противоречат традиционным научным представлениям, общепризнанным фактам и работам авторских коллективов различных школ.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены конференциях различного уровня: Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки в современном мире» (г. Уфа, 2019г.); XVII Международная научно-практическая конференция преподавателей, ученых, специалистов, аспирантов, студентов (Н. Новгород: Мининский университет, 2019г.); XII Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство» (г. Белгород, 2020г.); Международная научно-практическая конференция молодых ученых (г. Белгород, 2020г.); Международная научно-практическая конференция «Наукоемкие технологии и инновации (XXIV научные чтения)» (г. Белгород, 2021г.); Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук (г. Белгород, 2022г.).

Внедрение результатов работы. Результаты исследований внедрены в учебный процесс при подготовке студентов по направлению «Химическая технология». Апробация технологии облицовочных материалов на основе стеклобоя осуществлялась на ООО «ПЛАЗМИКА» и ООО «ПОИСК-НАУКА». Для внедрения результатов диссертационной работы разработаны технологические регламенты.

Публикации по теме диссертации. Основные положения работы изложены в 24 научных публикациях, в том числе: 9 – в изданиях, входящих в перечни рецензируемых научных изданиях и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК РФ; 2 – в иных зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Получено 10 патентов и 8 свидетельств о регистрации ноу-хау.

Личный вклад. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность модифицирования

механоактивированного стеклобоя гидроксидами щелочных металлов. Разработаны и запатентованы технологические решения и составы облицовочных материалов на основе стеклобоя. Принято участие в апробации и внедрении результатов работы.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа включает введение, пять глав, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 190 страницах машинописного текста, включающего 36 таблиц, 53 рисунка, список литературы из 249 источников, 13 приложений.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Эффективность использования вторичного стекольного боя

1.1.1 Источники и объемы образующегося стекольного боя

Одной из нерешенных проблем в Российской Федерации остается невостребованность в отечественной промышленности стеклянных бытовых отходов [1]. К настоящему времени в России ежегодно образуется около 1,5 млн. т. стеклобоя в виде различных видов стеклотары и 1,2 млн. т. листового стекла [2], захоронение которых на территории России запрещено распоряжением Правительства РФ № 1589-Р от 25.07.2017 г. К настоящему времени разработан ряд эффективных технологий получения различных строительных и теплоизоляционных материалов с использованием боя стекла [3, 4]. Технология получения блочного пеностекла разработана на основе шихты, в состав которой были включены отходы стекла разного состава и глицеринового порообразователя [5]. Бой свинцового хрусталя и бой синего кобальтового стекла в смеси с жидким стеклом позволяет получить вспенивающиеся силикатные краски для декорирования стеклоизделий [6]. В работе [7] получены облицовочные материалы на основе шихты стеклобоя разного состава, обработанные при температуре 750-800°C. Перечисленные технологии производства строительных материалов и изделий предусматривают термическую обработку, вследствие чего являются энергоемкими.

Решением, не применяемым ранее является разработка безобжиговой технологии облицовочных строительных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами щелочных металлов.

Современные тенденции сбора и переработки стеклобоя приведены в работе [8]. Безусадочный облицовочный материал с высокими физико-

механическими свойствами был получен путем спекания смеси гранулированного стекла и колеманита [9]. Композит на основе смеси стеклобоя различного фракционного состава был получен путем засыпки и уплотнения гранул в металлических формах с последующей термообработкой [10].

В наиболее развитых странах мира на государственном уровне уделяется значительное внимание технологическим аспектам сбора и переработки стеклотары. Так, например, в Великобритании доля СБО в городских отходах составляет 9%, во Франции – 4%, в Германии – 6,4%, в Нидерландах – 11,4%, в Чехии – около 20%. Сбор и переработка СБО по системе «Bottle Bank» предусматривает предварительную сортировку по цвету, измельчение, очистку от примесей, фракционирование и складирование в силосах [11].

Стеклобой относят к одним из наиболее ценных вторичных сырьевых материалов, который принято классифицировать на первичный и вторичный. Первичный стеклобой, образующийся на действующих стекольных заводах, характеризуется постоянством химического состава, и обычно подлежит возврату в производство [12]. Вторичный стеклобой образуется в результате производственной и хозяйственной деятельности человека (рисунок 1.1). В настоящее время проведены многочисленные исследования в области разработки технологий с использованием СБО. Однако непостоянство химического состава стекол существенно ограничивает повсеместное внедрение разработанных технологий.



Рисунок 1.1 – Использованные стеклоизделия – вторичный стеклобой

В настоящее время в области сбора и переработки СБО ведущей в Европе формой является «Zirre GmbH» [13]. Разработанная фирмой технология включает сортировку, измельчение стеклобоя на дробильном оборудовании (рисунок 1.2) до размеров 8-30 мм, удаление примесей.



Рисунок 1.2 – Дробильное оборудование

Для разделения бесцветного и цветного стеклобоя в Германии разработана электронно-оптическая система [14]. Производственная линия предусматривает подачу крупной фракции (50 мм) в валковую дробилку, затем измельченный стеклобой поступает в магнитный барабан. Оснащённая всеми указанными агрегатами линия, обладает производительностью на уровне 15 000 кг/ч. Однако это только подготовительный этап, последующие операции зависят от дальнейшего применения стекольного боя. Наиболее эффективной схемой сбора ТБО является их сортировка у источника образования с дальнейшей переработкой в продукт, готовый для дальнейшего использования в качестве сырьевого компонента [14].

В РФ одной из ведущих фирм в области сбора и сортировки СБО является ООО «СтеклоРесурс» (г. Санкт-Петербург). Компания создала разветвленную сеть приёмочных пунктов. Это позволяет накапливать значительные объёмы СБО и обеспечивать непрерывный цикл по переработке стеклобоя [15]. Следует также отметить, что помимо стеклотары в РФ образуются значительные объёмы боя листового стекла, который образуется на промышленных предприятиях, в частности при закалке, тонировании и упрочнении стекла, а также при его резке. Только в Москве

насчитывается более 50 предприятий, занимающихся механической и термической обработкой листовых стекол. Так, согласно, ГОСТ 34035-2016 [16] установлен перечень марок стеклобоя и требования к сортам различных видов стеклобоя.

В последние годы проводятся обширные исследования по использованию стеклобоя в различных других перспективных направлениях, в частности в силикатных технологиях, технологиях композиционных материалов, технологиях стеклобетонов и других материалов.

1.1.2 Основные направления использование стекольного боя в технологии силикатных и композиционных материалов

Разработка ресурсо- и энергосберегающих технологий получения широкого класса строительных материалов, в частности облицовочных материалов, затрагивает не только экологические, но и экономические аспекты. Такие ТБО, как бумага, картон, пищевые отходы и другие органические отходы практически полностью разлагаются уже через 3 года, а полимерные – через 5-20 лет. Однако СБО без видимых следов разрушения сохраняются сотни лет [17]. В связи с этим ведущие учебные заведения и научно-исследовательские центры РФ проводят активные работы в области создания эффективных технологий переработки СБО.

Дорожные покрытия. Одним из перспективных направлений использования стеклобоя является применение его в качестве наполнителя в дорожных покрытиях. Так в США разработан состав асфальта, включающий до 60% стеклобоя [17]. В штате Толедо (США) было построено полотно длиной 300 м с расходом стеклобоя 1450 т [14].

Стеклобой в составе вяжущих композиций. На базе МИСИ (Московский государственный Строительный университет) разработаны технологии строительных материалов с использованием различных видов

стеклобоя [18-21]. Мелкозернистый бетон был получен посредством минерализации пены порошка стеклобоя, где доля стекла достигала 95%. Шлакостекольное вяжущее с содержанием стеклобоя до 45%, было получено с применением щелочных затворителей [19]. Строительные материалы с использованием стеклобоя можно использовать не только в промышленном и гражданском строительстве (бетоны, теплоизоляционные материалы), но и в таких областях, как атомная и химическая промышленность (радиационно-стойкие бетоны, бетоны стойкие к агрессивным средам). Доказана высокая эффективность использования стеклобоя более 5 мм в бетонах в качестве заполнителя и тонкодисперсного стеклопорошка в качестве связующего компонента. Крупная фракция стеклобоя не проявляет вяжущих свойств. Однако в присутствии щелочного компонента образуются кремниевые кислоты с образованием и уплотнением геля, который омоноличивает крупные и мелкие фракции стеклобоя. В результате образуется стеклобетон с высокими эксплуатационными свойствами [21-24]. Стеклобетоны не уступают по значениям прочности на сжатие и изгиб и морозостойкости традиционным видам бетонов.

Пеностекло. Пеностекло является эффективным теплоизоляционным материалом, для изготовления которого требуется бой стекла и пенообразователь. Стеклобой тарных и листовых стекол может служить основным сырьевым материалом, что существенно снижает стоимость конечного продукта [25-27]. Пеностекло находит широкое применение как теплоизоляционный материал в промышленном и гражданском строительстве (рисунок 1.3). К основным достоинствам пеностекла относят устойчивость к агрессивным средам, негорючесть, термостойкость, звукоизоляция и др.



Рисунок 1.3 – Применение пеностекла в строительстве

Пеностекло производится в Белоруссии (ОАО «Гомельстекло»), Китае (Lanzhou Pengfei Heat Preservation Co., Ltd.), США (корпорация Pittsburg Corning). В России в различные временные интервалы пеностекло производили фирмы ЗАО «Пеноситал», ООО «Экспресс-Стройиндустрия», PENOSTEK, компания «СТЭС-ВЛАДИМИР». Мокрая технология пеностекла была реализована на Пермском заводе пеностекла. Технология предусматривает помол стеклобоя с добавкой с образованием вязущего раствора. Масса поступает в сушилку окатываясь, а готовые гранулы для дальнейшего вспенивания на склад. В дальнейшем гранулы с использованием туннельных печей подвергаются термообработке, где конечным продуктом является пеностекольный гравий [25, 28-30].

На пеностекло с комплексным набором свойств, в частности конструкционно-теплоизоляционных, разработаны технические условия. Этим требованиям удовлетворяет плиточное и гранулированное пеностекло, а также щебень [25]. НЕОПОРМ обладает целым комплексом важнейших физико-химических показателей. При высокой прочности этот материал работает в широчайшем диапазоне температур от 196°С до 485°С. В нем сочетается целый комплекс эксплуатационных показателей таких, как низкая теплопроводность, негорючесть и высокая химическая устойчивость.

НЕОПОРМ является экологически чистым материалом, безопасным для человека. В его составе отсутствуют токсичные вещества, и он является абсолютно непроницаемым для всех видов паров (влаги), газов и жидкостей.

НЕОПОРМ обладает высочайшими показателями надежности и долговечности. Его срок службы – более 100 лет, что сопоставимо со сроком службы строений гражданского и промышленного назначения [31].

Свойства пеностекла НЕОПОРМ® не изменяются в процессе эксплуатации. Пеностекло НЕОПОРМ® выпускается в виде теплоизоляционных плит, кашированных плит и фасонных изделий (рисунок 1.4).

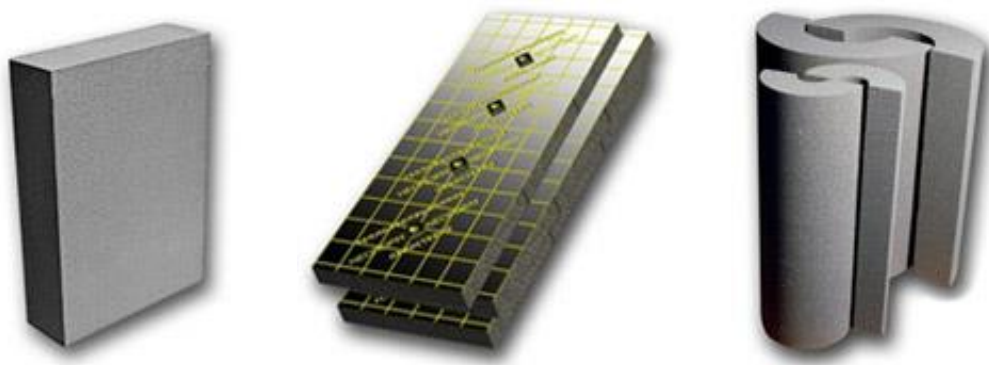


Рисунок 1.4 – Теплоизоляция из пеностекла НЕОПОРМ®

Стеклобой играет положительную роль в технологиях различных видов керамических материалов. В составе фасадных керамических плиток, в количестве до 30%, стеклобой способствует интенсификации спекания черепка и увеличению морозостойкости конечного продукта [32]. В составе стеновой керамики в количестве 30-50% стеклобой снижает температуру обжига с 1070°C до 900°C и повышает эксплуатационные показатели керамического кирпича.

Декоративные изделия. Стеклобой с успехом может быть использован в технологиях декоративных изделий. Разработана технология декоративных плиток из фракционированного стеклобоя (0,8-20,0 мм), который засыпают в

металлические формы и термообработывают в интервале температур 750-900°C [33]. Эффективный облицовочный материал был получен при термической обработке смеси стеклобоя и природной слюды [34]. Гранулированное стекло усредняют с молотой слюдой, прессуют плитки и подвергают термообработке при 700-1000°C. Такой декоративный облицовочный материал обладал высокими прочностными показателями и морозостойкостью [34]. Из смеси боя сортовой посуды и тарного стекла получали такие облицовочные материалы, как пенодекор и стекломрамор [35, 36]. Из смеси стеклогранулята и кварцевого песка с декоративным лицевым слоем из цветных стекол получают стеклокремнезит [37]. Стеклокремнезит используют в основном для производства монументально-художественных панно. Из стеклокремнезита чаще всего готовят стекломозаичную плитку с прочностью на сжатие до 70-80 МПа и на изгиб до 14-16 МПа. Порок кремнезит выпускается в виде плит толщиной 15–20 мм, размеры 150×200; 200×300 и 300×400 мм с прочностью при сжатии до 13 МПа, при изгибе до 3 МПа, водопоглощением не более 5%, коэффициентом теплопроводности 0,35–0,5 Вт/м·°C и плотностью 1000–1700 кг/м³. В НПО «ЭКСТРАСТЕП» получен новый облицовочный материал экстрагранит на основе природного оксида кремния и стекольного боя. По термостойкости и химической стойкости экстрагранит в несколько раз выше природного гранита. Разработано более 400 цветовых оттенков, в т. ч. оттенки, имитирующие мрамор, природный гранит [38]. Декоративные облицовочные плиты «авантюрин» были получены из смеси боя гранулированного стекла с оксидами меди и хрома [39]. В НИИ «АВТОСТЕКЛО» разработана технология декоративного облицовочного материала черного цвета – марблит [40]. Эффективный теплоизоляционный материал «кремнепор», в состав которого входит тонкодисперсное стекло, получен на Борском стекольном заводе [40]. Кремнепор прошел опытно-промышленные испытания в качестве утеплителя кровли на атомных электростанциях [41]. Декоративно-облицовочный материал стеклокерамит, разработанный в ОАО

«Институт стекла», представляет собой композиционный двухслойный материал из смеси глины и боя стекла. По декоративным свойствам данный материал аналогичен стеклокремнезиту, однако значительно превосходит последний по эксплуатационным показателям [42]. Так прочность на сжатие стеклокерамита может достигать 150 МПа. В ОАО «Институт стекла» также разработан ряд технологий декоративно-облицовочных материалов. В частности разработана технология декоративно-облицовочной плитки, термообработанной при 700-850°C, имеющая в своем составе такие различные композиции сочетания измельченного и цветного стеклобоя, как смешение двух и более видов однородного стекла с добавкой различных красителей с равномерной окраской с неповторяющимся рисунком [43]. Разработана технология декоративно-облицовочного материала с разнообразной цветовой гаммой и авантюриновым эффектом [44, 45].

1.1.3 Разработки в области использования стеклянных бытовых отходов в технологии силикатных материалов

В настоящее время в России остро стоит проблема сбора и утилизации стеклянных бытовых отходов. До настоящего времени на законодательном уровне в РФ не разработана стратегия сбора цветной и бесцветной стеклотары, отсутствуют промышленные предприятия по переработке стеклобоя и его вторичного использования в стекольной промышленности. С 2012 года на всей территории России, Казахстана и Беларуси были закрыты пункты по приему стеклотары. Это было сделано в связи с вступлением в силу Технического регламента Таможенного союза в области всех видов тары, включая стеклотару. Этим техническим регламентом запрещается вторичное использование стеклотары. Ежегодно на Российский рынок поступает около 18 млрд. штук отечественной цветной и бесцветной стеклотары. Приблизительно столько же стеклотары ввозится из-за рубежа

при поставке различных алкогольных и безалкогольных напитков на российский рынок.

В связи с вышеизложенным, проблема утилизации и переработки стекольного боя в России остается нерешенной и является весьма актуальной.

Весьма перспективным направлением, в связи с различным химическим составом стеклянных бытовых отходов, является разработка таких технологий получения строительных материалов где: 1) требуются значительные объемы стеклобоя; 2) химический состав стеклянных бытовых отходов не оказывает существенного влияния на качество конечного продукта; 3) физико-химические и эксплуатационные свойства конечного продукта имеют высокие показатели; 4) сама продукция обладает высокими эстетическими и экологическими показателями.

Одним из перспективных направлений использования стеклянных бытовых отходов является использование в качестве основного сырьевого материала для производства блочного пеностекла [46, 47]. Разработана технология получения гранулированного пеностекла с использованием боя оконных, тарных и кинескопных стекол [48]. Предположена эффективная технология получения нового композиционного теплоизоляционного материала с покрытием на лицевой поверхности с использованием в качестве основного материала – стеклобоя [49-51]. С использованием боя листовых и тарных стекол разработана технология получения нового поколения строительных материалов на основе пеностекла [52]. Использование стеклянных бытовых отходов позволяет создавать эффективные высокопористые акустические стекломатериалы [53, 54]. Ряд технологий по использованию различных видов боя для производства пеностекла разработано учеными БГТУ им. В.Г. Шухова (г. Белгород) и ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова (г. Новочеркасск) [55-60].

Достаточно эффективной, высокопроизводительной и ресурсосберегающей технологией является разработанный способ получения

блочного пеностекла с использованием плазменного реактора [61]. Энергосберегающей и высокопроизводительной является разработанная технология получения покрытий на блочном пеностекле с использованием боя цветных тарных стекол [62]. Бережливой и энергосберегающей является запатентованная технология теплоизоляционного облицовочного материала с использованием стеклянных бытовых отходов [63]

Разработана технология пенокристаллических материалов из низкотемпературного стеклогранулята. Установлены оптимальные значения критериев пригодности состава шихты, гранулята и пенообразующих смесей для получения готового материала. Показано, что прочность пеностеклокристаллического материала зависит от его микро- и макроструктуры, обусловленной вязкостью и температурным режимом, а также наличия в межпоровой перегородке частиц кристаллической фазы [64]. Бой стеклотары с успехом был использован при разработке технологии получения блочного термостойкого пеностекла [65]. Другим перспективным направлением использования боя стеклянных бытовых отходов является получение таких облицовочных материалов, как стекокремнезит и облицовочные стеклокомпозиты [66, 67]. Стеклобой можно эффективно использовать для глазурования стеновой керамики [68, 69]. Бой различных стекол предложено использовать для получения стеклянных микрошариков и мисросфер [60, 71]. Из боя натриево-боросиликатных стекол высокотемпературным способом с максимальной температурой факела 1800°C были получены стеклянные мисросферы диаметром 60 мкм и толщиной стенки 1,3 мкм [72]. Разработана энергосберегающая технология получения мисросфер из вторичного стеклобоя, предусматривающая предварительное измельчение стеклобоя в планетарной мельнице до размера частиц 25 мкм и последующей термической обработкой при 1150°C в кварцевой трубе лабораторной установке [73]. Стеклянные бытовые отходы предложено использовать для получения защитно-декоративных покрытий

на таких органических материалах, как древесно-стружечные и древесно-волокнистые плиты [74, 75].

Однако, разработанные технологии не нашли распространения на российском рынке из-за проблем, связанных с бесперебойной поставкой необходимых объемов стеклянных бытовых отходов.

В группу отходов стекла также входят отходы стекловолокна различных производств, которые требуют своей переработки. В России стекловолокна не утилизируются и не перерабатываются. Данные отходы идут в отвалы и загрязняют окружающую среду. Отечественными учеными разработаны эффективные технологии по использованию отходов стекловолокна в качестве технологических добавок в различные материалы и композиции. Отходы стекловолокна с успехом могут быть использованы в производстве стеновой керамики. Данные отходы позволяют не только снизить температуру обжига керамики, но и повысить её прочностные показатели [76]. В работе [77] рассмотрена возможность использования отходов стекловолокна для изготовления минеральных облицовочных плит и других строительных материалов. Бой цветных сортовых стекол, например, синих кобальтовых стекол и зеленых хромовых стекол может быть использован в технологии изготовления сортовой посуды. Разработана технология декорирования стеклянных бытовых товаров методом плазменного напыления [78, 79]. Использование боя цветных тарных и сортовых стекол позволяет создавать защитно-декоративные покрытия на листовых стеклах. Также покрытия, полученные методом плазменного напыления, обладают высокой прочностью сцепления, микротвердостью и водостойкостью [80].

Композиционный стеклокристаллический материал на основе смешанного стеклобоя и колеманита с высокими прочностными показателями получают при термической обработке шихт в диапазоне температур 750-850°C [81, 82].

Одним из эффективных направлений использования СБО является разработка составов вспенивающихся красок для получения покрытий на лицевой поверхности облицовочных материалов [83]. С учетом цветовой гаммы стекол, их смесей и гранулометрического состава разработана технология получения облицовочных и декоративных материалов на основе СБО [84].

Гранулированный бой стекла можно использовать для получения стекломикрошариков, которые можно использовать для декоративной отделки облицовочных материалов [85]. Для синтеза стекломикрошариков можно использовать не только СБО, но и техногенные отходы промышленности, в частности отходы обогащения железистых кварцитов КМА [86, 87].

Стеклокремнезит является эффективным облицовочным и отделочным материалом, который может составить конкуренцию традиционным облицовочным материалам [88, 89].

Разработаны составы шихт и технологии для производства стеклокремнезита с использованием СБО и техногенных отходов промышленности, в частности отходов обогащения железистых кварцитов КМА [90]. Для снижения температуры обжига в состав стеклокремнезита на основе СБО и отходов обогащения железистых кварцитов КМА вводили жидкое стекло [91-94].

Таким образом, стеклобой из различных видов стекол можно с успехом использовать для получения широкого круга изделий различного назначения, в том числе и для облицовочных материалов.

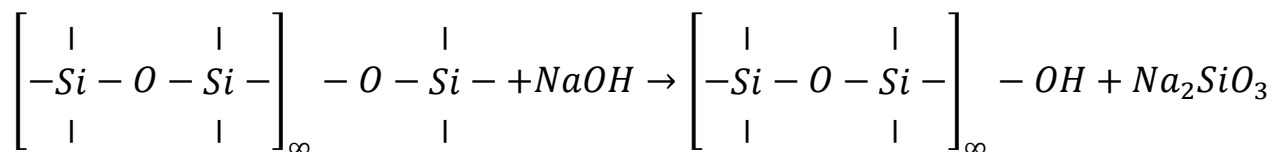
1.2 Взаимодействие стекла со щелочами

1.2.1 Механизм взаимодействия щелочей с силикатными стеклами

В основу разработки безобжигового облицовочного материала были положены фундаментальные и прикладные исследования в области химической устойчивости стекол отечественных и зарубежных ученых. По характеру воздействия на стекло общепринято все реагенты делить на две группы. В первую группу относят соединения с рН 7 и ниже: вода, влажная атмосфера, кислоты и растворы солей. Ко второй группе относят соединения с рН более 7: растворы щелочей и карбонатов. По механизму разрушения стекол в эту группу входят плавиковая и фосфорные кислоты [95]. К основным принципам разработки облицовочного материала на основе стеклобоя были использованы следующие положения в области химической устойчивости стекол: 1) перемешивание реагентов и движение жидкости ускоряет разрушение стекла; 2) с повышением температуры существенно интенсифицируются процессы разрушения стекол; 3) в условиях повышенных температур и давлений в автоклавах практически полностью разрушается большинство силикатных стекол.

Механизм разрушения стекол реагентами первой группы заключается в удалении из поверхностного слоя щелочных компонентов в результате гидролиза силикатов с последующим растворением гидроксидов. С образованием на поверхности стекла кремнеземистого слоя толщиной 50 нм, соответствующего составу конденсированных кремниевых кислот, процесс разрушения стекла значительно замедляется. В связи с тем, что настоящее исследование посвящено вопросам модифицирования механоактивированного стеклобоя гидроксидами натрия и калия, более подробно рассмотрим особенности разрушения стекол щелочами. При взаимодействии щелочей и растворов карбонатов со стеклом разрушается

непосредственно кремнекислородный каркас с постоянной скоростью по механизму:



В результате взаимодействия щелочей на силикатные стекла образуются стабильные анионы SiO_4^{4-} ; $Si_2O_5^{2-}$ и соответствующие силикаты щелочных металлов. Показатели щелочестойкости незначительно меняются от состава стекла и лежат в пределах 0,2-4,4 мкм/г при действии 0,5 н раствора NaOH с температурой 90°C [96]. На щелочестойкость существенное влияние оказывает состояние поверхности стекла [97]. Так, для выявления царапин достаточно обработки стекла 0,1 н раствором NaOH в течение 30 мин. при 50°C [96]. Химическая устойчивость у огнеполированного стекла выше, чем у стекол с механической обработкой, на поверхности которых имеются микротрещины [98]. Э. Бергер и В. Геффкен подробно изучили кинетику разрушения стекол щелочами. На первой стадии за весьма короткие промежутки времени (за 10^{-5} сек) при взаимодействии щелочи со стеклом в результате адсорбции образуются непрочные соединения. На второй стадии эти соединения распадаются и с разрывом связей $\equiv Si-O-Si \equiv$ образуются связи двух видов: $\equiv Si-O-Na$ и $\equiv Si-O-H$. На третьей стадии с увеличением количества разорванных связей $\equiv Si-O-Si \equiv$ структура стекла разрушается, и оно переходит в раствор. Р.М. Тичер и Г. Керриер установили, что в состав нерастворимых осадков входят силикаты натрия и кремнезем. Ф. Оберлис установил, что размер кристаллов силиката натрия лежит в пределах 0,2-1,0 мкм [97]. В продуктах взаимодействия также образуется орта-, мета- и другие силикаты и гидросиликаты [97]. В результате взаимодействия щелочей на силикатные стекла образуется налет продуктов взаимодействия, который отслаивается от поверхности в виде чешуек. Контактирующие стекла с разрушенной поверхностью склеиваются и образуют монолит [98].

Однако в выше цитируемых работах не уделено должного внимания образованию силикатов щелочей и формированию макро- и микроструктуры облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя модифицированного гидроксидами NaOH и KOH.

1.2.2 Модифицирование кварцсодержащих материалов щелочами

В настоящее время проведен ряд исследований в области модифицирования NaOH сырьевых материалов в составе стекольной шихты [99, 100]. Научная школа профессора Минько Н.И. в течении ряда лет проводит исследования в области использования гидроксида натрия в стекольной промышленности [100]. Использование NaOH приводит к активации кремнийсодержащего кристаллического сырья для стекольной шихты [101]. Разработанная технология получения синтетического сырьевого материала (ССМ) предусматривает полную замену кальцинированной соды на гидроксид натрия. Термообработку реакционной смеси каустика и кварцсодержащего сырья производят в интервале 325-700°C в течении 1-5 минут [102]. В результате взаимодействия фазовый состав ССМ представлен низкотемпературным кварцем и силикатом натрия [103-105]. Частичная замена карбонатной части шихты на гидроксид натрия позволяют снизить энергозатраты на 30-50%, снизить пылеунос шихты и увеличить удельный съем стекломассы [106-108]. Гидроксид натрия в количестве до 7% в стекольной шихте заменяет часть кальцинированной соды. С увеличением в шихте NaOH интенсифицируются процессы коррозии огнеупоров, что сокращает сроки эксплуатации стекловаренной печи [109]. В результате модифицирования кварцсодержащего сырья при полной замене Na_2CO_3 на NaOH образуется синтетический сырьевой материал – кремний-натриевый концентрат [110, 111]. Фазовый состав кремний-натриевого концентрата представлен аморфной и кристаллической фазами β – кварца и

силиката натрия [112]. Рассмотрен гидролиз силиката натрия. Установлено, что при титровании кривая титрования имеет две точки эквивалентности, обусловленные наличием в растворе HSiO_3^- – и гидроксильных OH^- ионов, обусловленных гидролизом Na_2SiO_3 . Авторы сделали выводы, что соль Na_2SiO_3 представлена очень слабой метакремниевой кислотой H_2SiO_3 с константами диссоциации соответственно $K_1=1,3 \cdot 10^{-10}$ и $K_2=1,6 \cdot 10^{-12}$. В результате гидролиза образуются высокие концентрации OH^- -ионов [112].

По мнению автора [113], в растворах щелочных силикатов пространственно-энергетически выгодна структура молекул не в форме Na_2SiO_3 а в форме $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ (рисунок 1.5)

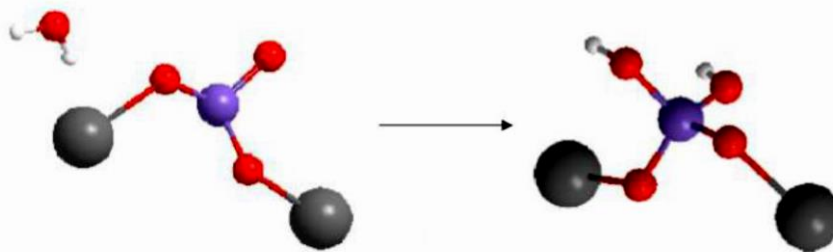


Рисунок 1.5 – Пространственное отображение структур молекул в трехмерном виде: переход молекулы Na_2SiO_3 и H_2O в молекулу $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$

Молекула жидкого стекла имеет координацию из восьми молекул воды [113]. В связи с этим автор приходит к выводу что формула натриевого жидкого стекла имеет формулу $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. По мнению автора [113], для расчета концентрации щелочных силикатов необходимо учитывать полное процентное содержание Na_2O и равное ему содержание SiO_2 . Избыточный оксид кремния остается в растворе в виде взвешенного или «свободного» кремнезема, давая «конус Тиндаля» и аномально высокую вязкость раствора. Таким образом в сильно щелочной среде будет существовать только один кислотный остаток $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{-2}$ с образованием в составе натриевого жидкого стекла $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$.

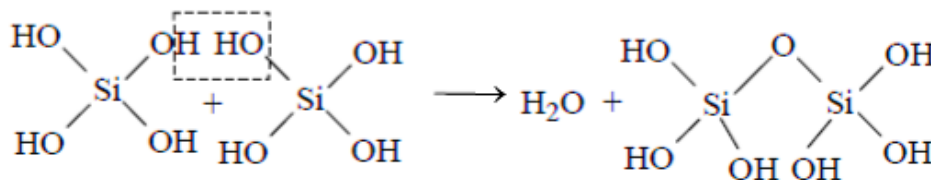
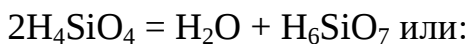
В работе [114] проводили механохимическую активацию смеси различных видов стеклобоя (30% листового стекла; 30% бесцветного тарного

стекла; 15% зеленого тарного стекла; 15% коричневого тарного стекла; 10% стеклопосуды) со средним размером частиц 35 мкм путем мокрого помола в среде водных растворов NaOH и Na₂CO₃. Во всех экспериментах соотношение Na₂CO₃ : NaOH составляло 1,43 в связи с тем что при таком соотношении смеси раствор обладает наиболее высокой агрессивностью по отношению в силикатным стеклам [97]. В составы вводили 6% NaOH и 10% Na₂CO₃. При последующем введении в раствор алюминиевой пудры и перемешивании компонентов происходит выделение водорода и отвержения пасты. При повышении температуры до 60°C отвержение наступало значительно быстрее чем при комнатной температуре с составляло не менее 10 часов [114]. По утверждению Гороховского А.В. образующиеся в результате гомогенизации смеси силанольные группы обладают амфотерными свойствами, что приводит к протеканию реакций поликонденсации ультрадисперсных аморфных частиц стекла с последующим отвержением и образованием прочного конгломерата [115]. Гороховский А.В. [114] предложил механизм твердения суспензии стеклобоя, подвергнутого механохимической активации. При контакте частиц, содержащих множество трещин субмикронного размера, с щелочным раствором в процессе мокрого помола происходит интенсивный распад до размера наночастиц, сопровождаемый интенсивным гидролизом поверхности. В процессе механохимической активации смешанного стеклобоя происходит растворение до 70% массы стеклопорошка с образованием коллоидного раствора, содержащего (мас. %) SiO₂ – 53,9; Na₂O – 37,0; CaO – 7,4; MgO – 1,7. При растворении стеклопорошка в щелочном растворе в него переходят оксиды кальция и магния, которые выступают в качестве отвердителей щелочесиликатного коллоида [114].

В работе [116] на основе анализа ряда исследований сделан вывод, что к настоящему времени механизм твердения смеси стеклобоя с жидким стеклом недостаточно изучен. Процесс растворения кремнезема в водной среде связан с гидролизом силоксановых связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с образованием

силональных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. В конечном итоге образуются метакремниевая (H_2SiO_3) и ортокремниевая ($\text{Si}(\text{OH})_4$) кислоты, которые переходят в раствор.

Ортокремниевая кислота склонна к поликонденсации по механизму:



В процессе цепной конденсации образуются различные по строению и составу поликремниевые кислоты с общей формулой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (где $x > 1$), которые являются типичными неорганическими полимерами.

Гель кремниевых кислот представляет собой губчатую твердую пористую фазу, в пустотах которой встроены молекулы воды. В щелочной среде при $\text{pH} > 10$ полимеризации не происходит. В присутствии щелочей при повышенных температурах образовавшиеся легкорастворимые щелочные силикаты переводят SiO_2 в раствор с образованием жидкого стекла [116]. Модифицирование механоактивированного стекла гидроксидом натрия позволило получить по безобжиговой технологии эффективный облицовочный материал за счет армирования пространственного каркаса материала пластинчатыми кристаллами силикатов натрия [117]. Разработан состав и технология стеклощелочного вяжущего на основе механоактивированного стекла модифицированного NaOH и KOH [118, 119].

В настоящее время в отечественной и зарубежной литературе практически отсутствуют сведения в области модифицирования стекол водными растворами гидроксида калия. Однако, в недавно проведенных отечественных и зарубежных исследованиях были приведены сведения о высокой эффективности использования водных растворов KOH при температуре 85°C при селективном травлении кварцевых стекол [120-123].

1.2.3 Физико-химические основы механоактивации материалов и их роль в технологических процессах

Как известно в процессе механоактивации происходит изменение энергетического состояния материала при интенсивном механическом воздействии. Механоактивация приводит как к существенному изменению строения, так и к изменению физико-химических свойств материала [124]. Тонкое измельчение в мельницах различных конструкций является наиболее распространенным методом активации. В результате тонкого измельчения изменяется энергетическое состояние вещества за счет увеличения внутренней энергии и увеличения поверхностной энергии. Увеличение поверхностной энергии связано с тем, что поверхностные частицы имеют меньшее количество связей, чем частицы, расположенные в объеме твердого тела. Это приводит к тому, что поверхностные частицы обладают избыточной энергией под действием некомпенсированных сил, что обуславливает увеличение сорбционной и химической активности. В результате в поверхностном слое твердого тела концентрируется избыточная энергия.

Количественно величина поверхностной энергии измеряется работой перемещения внутренней частицы материала на его поверхность, что приводит к увеличению площади поверхности. В результате происходит приращение поверхностной энергии и увеличению активности частиц [125]:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \delta \cdot \Delta S \quad (1.1)$$

где $\Delta G_{\text{пов}}$ – изменение поверхностной энергии;

ΔS – приращение площади поверхности механоактивированного материала;

δ – начальная величина поверхностной энергии.

В процессе механоактивации под действием механических воздействий протекают многократно повторяющиеся элементарные акты измельчения

материала. При ударе мелющего тела по частице измельчаемого материала часть энергии этого удара запасается в данном материале в виде многочисленных дефектов структуры вещества [126]. В результате механоактивации измельчение материала происходит до определенного предела, зависящего от свойств вещества (хрупкое или пластичное) и от типа мелющего оборудования [126]. Дефекты структуры материала, согласно теории Гриффитса, возникающие при механическом воздействии, выступают в качестве концентраторов напряжений с образованием зародышей трещин [127]. Однако, по мере уменьшения размеров частиц, число дефектов материала уменьшается, а прочность самих частиц приближается к теоретическому значению. Это приводит к так называемому масштабному упрочнению измельчаемого материала [127]. Дальнейшая механоактивация приводит к увеличению внутренней энергии за счет искажения структуры измельчаемого материала в результате образования дислокаций и точечных дефектов. За счет образования структурных дефектов накопление внутренней энергии измельчаемого материала происходит на всех этапах механического воздействия [128]. Увеличение внутренней энергии материала приводит к существенному снижению сил сцепления между частицами. Это в свою очередь приводит к снижению температуры фазовых превращений в материале и увеличению его растворимости.

При механоактивации проявляется ряд механохимических эффектов: выделение тепла; появление высоких давлений; ускорение процесса переноса; электрические явления; экзоэмиссия и механоэмиссия электронов; триболюминесценция.

При многократных ударных воздействиях на твердые тела значительная часть работы совершается против сил трения и высвобождается в виде тепловой энергии. Ударные воздействия вызывают сдвиговые деформации внутри измельчаемого материала, что приводит к его полиморфным превращениям. Например, превращение кальцита в арагонит при механоактивации [128, 129]. Механоактивация приводит к ускорению

массопереноса, который может осуществиться по двум механизмам. По первому механизму твердое вещество приобретает свойства «квазижидкости». В результате пластического течения скорость процессов лимитируется в основном скоростью развития деформации. Это в свою очередь интенсифицирует диффузионно-контролируемые процессы. По второму механизму в результате пластической деформации твердых тел растет интенсивность беспорядочного теплового движения частиц, разупорядочение кристаллов и происходит возникновение вакансий анионов или катионов [126].

При механоактивации образуется свежее образованная поверхность несущая на себе электрический заряд. В результате механоактивации и сразу после обработки наблюдаются явления экзо- и механоэмиссии электронов [130]. В результате механоактивации происходит изменение состояния вещества: переход вещества в новую модификацию [131, 132]; аморфизация кристаллического вещества [133]; дегидратация и гидратация [127]; диссоциация и синтез карбонатов [125]; твердофазные реакции [134-136]; ионное замещение в минералах [127]; ступенчатые превращения минерального вещества [137].

На прочностные характеристики вещества при механоактивации оказывает среда, в которой измельчается материал. На поверхности частиц материала имеются некомпенсированные связи, которые отвечают за понижение прочности вследствие сорбции активных компонентов среды на их поверхности. В дальнейшем, в процессе механоактивации и под действием деформации частиц материала на их поверхности образуются микротрещины. Пленки жидкости между твердыми поверхностями способствуют расширению микротрещин за счет расклинивающего эффекта [138]. Образованию новых микротрещин способствуют адсорбционные слои, понижающие поверхностное натяжение на межфазной границе. Интенсивная адсорбция поверхностно-активных веществ на дефектах происходит за счет

избыточной свободной энергии на последних. Снижение поверхностной энергии, обусловленное адсорбцией, приводит к увеличению микротрещин.

Различные жидкие среды, как полярные (ацетон, вода), так и неполярные (бензол, парафин) существенно влияют на процессы механоактивации. С увеличением времени помола существенно возрастала разница в дисперсности материала сухого и мокрого помола [128].

С учетом вышеизложенного можно утверждать о положительном влиянии технологической стадии механоактивации в технологии облицовочных материалов на основе тонкодисперсного стеклобоя.

1.3 Использование стеклобоя в вяжущих композициях

1.3.1 Виды и технологии изготовления стеклобетонов

Стеклобетон – современный строительный материал, по своим эксплуатационным показателям не уступающий традиционным видам бетона, а по отдельным показателям – превосходит бетон и современные композиционные материалы. Стеклобетон в настоящее время находит все большее применение в наиболее развитых странах мира, таких как США, Япония, Германия и других странах, где налажен сбор, переработка и утилизация стеклянных бытовых и промышленных отходов стекла. В XXI веке проблема решения экологических проблем является одной из важнейших для человечества. В России в этом направлении разработаны цели и стратегические задачи, которые сформулированы в национальном проекте «Экология», утвержденном президентом РФ 7 мая 2018 года [139]. Стекло, входящее в состав стеклобетонов, обладает повышенными деформационными характеристиками, что обеспечивает высокие прочностные характеристики стеклобетонов [140]. В настоящее время различают следующие разновидности стеклобетонов [141]: бетон с

фракционированным боем стекла; стеклобетон со стекловолокном с упорядоченным и неупорядоченным расположением волокон; бетон с жидким стеклом в качестве связующего компонента; стеклофибробетон. Однако в последнее время разработаны бетоны и композиционные материалы, с использованием в качестве наполнителя полые стеклянные микросферы [142]. В стеклобетон в качестве наполнителя вводят различные виды гранулированного стекла, такие как тарное, светотехническое, оконное, медицинское, оптические и др. Такой бетон не уступает бетону с наполнителем из щебня и гравия по эксплуатационным показателям, в частности прочности на сжатие, изгиб и морозостойкость, однако превосходит по массе, которая значительно ниже [143]. Стеклобетон, включающий оптическое стекловолокно, обладает оптическими свойствами и может пропустить световое излучение. Однако данный вид бетона относительно дорогой и обычно его используют как декоративный элемент в общественных зданиях и сооружениях [140]. Кислотостойкий стеклобетон получают путем предварительного растворения боя стекла в щелочной среде. При последующем технологическом твердении в результате химических реакций образуются вяжущие вещества [143].

В работе [144] предложено классифицировать стеклобетон по пяти группам, а стеклобой или бой стекла, как принято в стекольной промышленности, законодательных и нормативных документах, назван «лом стекла». Категория «лом стекла» характеризует металлы и сплавы, а не стекла. В этой связи определение «лом стекла» некорректно. Следует также отметить, что в представленной работе [144] в классификации не учтены многие виды стекол, которые можно использовать в технологии изготовления стеклобетонов, в частности отходы теплоизоляционного стекловолокна на органической связке, стекломикрочастицы, полые стеклянные микросферы, автомобильные и сортовые стекла, светотехническая арматура, стекла люминесцентных ламп и других осветительных устройств, жаростойкие и медицинские стекла, хрустальные

стекла и др. С использованием боя тарных стекол был получен стеклобетон, плотность которого лежала в пределах 1850-1910 кг/м³, прочность на сжатие составляла 20,0-35,9 МПа, прочность на изгиб – от 1,2 до 5,92 МПа [144, 145]. Показатели качества различных видов стеклобетонов представлены в таблице 1.1 [145].

Таблица 1.1 – Эксплуатационные показатели различных видов стеклобетонов

Наименование показателей	Наименование материалов			
	Мелкозернистый стеклобетон	Отделочный коррозионный стеклобетон	Легкий стеклобетон (заполнитель керамзит)	Бесцементный стеклогазобетон
Средняя плотность, кг/м ³	1900-2100	2000-2100	1100-1300	700-800
Прочность, МПа: при сжатии при изгибе	40-45	40-50	15-20	5-7
	7,5-9,0	7,0-9,0	-	-
Водопоглощение, % по массе	3-5	4-8	6-8	-
Истираемость, г/см ²	0,4	-	-	-
Морозостойкость циклы, более	250	200	150	50
Щелочестойкость, %	-	0,96	-	-
Кислотостойкость, %	-	0,94	-	-
Экономия портландцемента М400, М500, кг/м ³	500-600	300-350	280-320	-
Экономия условного топлива, кг/м ³	100-110	60-70	60-70	-

Особенности подготовки и применения стеклобоя в качестве заполнителя бетонов разработаны в исследовании [146]. В работе [147] исследовано влияние количества стекла в бетоне на прочность при сжатии. Установлено, что экстремальное снижение прочности в бетоне наблюдаются при добавлении 10 мас. % стеклобоя [147]. В работе [148] были разработаны составы бетонов, где в качестве связующего исследовали портландцемент ПЦ 400, а в качестве наполнителя насыпное пеностекло и дробленое плиточное пеностекло отечественных и зарубежных производителей.

Авторами исследовано щелочесиликатное взаимодействие данных наполнителей с цементным вяжущим, и установлено, что изменение длины пеностеклобетона не превысило критического значения 0,1 %. Показано, что скорость щелочной коррозии в значительной степени определяется не только от концентрации щелочи, но и от ячеистой структуры наполнителя и его характеристик. Сделаны выводы, что структура пеностекла должна быть частично окристаллизована [148]. В работе [149] отмечено, что для производства бетона в мировой практике используется более 20 млрд. тонн кварцевого песка. Добыча песка, его транспортирование, пылеобразование в процессе добычи и транспортирования создают серьезную нагрузку на окружающую среду. В связи с этим замена кварцевого песка на альтернативные компоненты, в частности бой стекла является обоснованным и эффективным решением многих проблем, связанных с дефицитом сырья и экологией.

Рекомендовано рециклинговые заполнители, в частности лом бетонных конструкций и бой стекла, использовать для изготовления пустотелых бетонных блоков. Измельченное стекло с размером частиц 6,3-12,5 мм добавлялось в смесь в количестве 10%, 20% и 30% совместно с рециклированными заполнителями. Было установлено, что замена 30% природных заполнителей снижает прочность на 21-25 % [150]. В зарубежной практике при изготовлении стеновых блоков используются в качестве заполнителя бой бутылок безалкогольных напитков и пива, фармацевтические стеклянные флаконы, упаковочные банки, бой оконного стекла, а также бой ламп и электронно-лучевых трубок [151]. Исследования в области замены кварцевого песка на стеклобой проводились на протяжении многих лет. В этой связи авторами [152, 153] изложены проблемы при использовании различных стекол в качестве заполнителя бетонов. К основным проблемам авторы [151, 153] относят: снижение или потеря прочности; плохое сцепление цементного камня с поверхностью стекла; примеси сахаросодержащих компонентов; щелочно-силикатная реакция.

Данные негативные аспекты можно успешно решить путем следующих технологических мероприятий: снижение водосодержания; увеличение параметра соотношения площади поверхности к объему измельченного стекла; введение в состав смеси пуццолана с низким содержанием щелочи; применение в качестве вяжущего компонента цемента с низким содержанием щелочей; покрытие поверхности гранул стекла цирконием; измельчение стекла до прохождения через стандартное сито № 50. Это позволяет снизить отрицательный эффект щелочно-силикатной реакции [154].

1.3.2 Влияние ингибиторов и стекол различного химического и фракционного состава на щелочно-кремниевую реакцию в стеклобетонах

Капиллярно-пористая структура различных видов бетонов идентична по строению и сочетанию и может быть представлена твердой, газообразной и жидкой фазами. Твердая фаза включает равномерно распределенный по объему заполнитель с связующим веществом. Газовая и жидкая фазы находятся в парах, пустотах и капиллярах и может быть заполнена водяным паром и воздухом или водой. В процессе растворения щелочных оксидов при затворении в системе с pH 12-13 они вступает во взаимодействие с кремнеземом наполнителя. Щелочно-кремниевая реакция приводит к образованию геля, состоящего из силикатов щелочных металлов. При поглощении воды, гель склонен к разбуханию в капиллярах бетона, что может привести к возникновению внутреннего давления и образованию трещин в цементном камне [155]. В этой связи, как было отмечено выше, использование боя стекол в качестве заполнителя представляет собой определенную проблему, требующую использования определенных технологических решений. Рассмотрим несколько подробнее последние научные достижения в области подавления и минимизации щелочно-

кремниевой реакции. Одним из наиболее общепринятых способов подавления щелочно-силикатной реакции является получение тонкодисперсных порошков стекла [156-158]. Основным условием является размер частиц стекла, который должен быть менее 150 мкм [159]. Основным недостатком данного технического решения является длительный предварительный помол стеклобоя и значительные энергозатраты, что удорожает себестоимость стеклобетона. Достаточно эффективным технологическим решением подавления щелочно-силикатной реакции является использование солей и других соединений лития. С этой целью предложено на поверхность бетона наносить защитное покрытие с концентрацией LiNO_2 , достигающей 25% [160]. Соли лития, также предложено вводить в затвердевающий бетон через специальные отверстия [161-163]. Известен также ряд технологических решений по введению в состав стеклобетонов специально сваренных литиевых стекол [164, 165], а также литийсодержащих добавок [166, 167]. Минимизацию щелочно-силикатной реакции также осуществляют с помощью активных гидравлических добавок, таких как зола-унос и шлак. Ньюман В. и Бутлер Г. установили, что в системе цемент-вода золы-уноса связывают выделяющуюся при гидратации известь, что приводит к дополнительному образованию C-S-H. В следствие этого происходит уплотнение цементного камня [168]. Также следует отметить, что при введении в состав золы-уноса снижается щелочность системы за счет замены части цемента на золу-уноса. Накаяма Ясухиро в соавторстве с группой ученых для предотвращения щелочно-силикатной реакции в состав бетона вводил золу-унос и шлак в интервале от 10% до 60% от массы цемента [169]. Фудзисаки Куния с соавторами в качестве ингибитора добавлял в бетон смесь стекла «Пирекс» и аморфного кремнезема при размере частиц менее 50 мкм в количестве 2-15% от объема всего заполнителя [170]. Тимоти Маккарти вводил в состав бетона до 22% ингибитора в виде смеси золы-уноса, доменного шлака и метакеолина, а в самом бетоне содержалось 25-79% стекла и 8-35% цемента

[171]. Фан Бинлянь и Ху Ипин в состав бетона вводили смесь тонкомолотого шлака и высокоактивного кремнезема [172]. Авторы [173] по степени пассивирующего действия на щелочно-кремнеземистую реакцию добавок расположили их в следующий ряд: туф > зола > шлак. Это соответствует содержанию SiO_2 в этих добавках.

К основным недостаткам технологии получения стеклобетонов с вышеперечисленными ингибиторами можно отнести: непостоянный химический состав; добавки являются техногенными отходами и не всегда доступны; добавки различаются по содержанию кальция, что изменяет соотношение $\text{Ca}:\text{Si}$; изменение соотношения $\text{Ca}:\text{Si}$ резко изменяет скорость щелочно-силикатной реакции; чем выше при добавлении ингибитора соотношение $\text{Ca}:\text{Si}$, тем больше свободной щелочи остается в растворе; добавки (например, зола-унос) с высоким содержанием кальция будут вызывать не замедление, а ускорение щелочно-силикатной реакции [175].

В связи с вышеизложенным поиск или создание эффективных ингибиторов является актуальной задачей. Авторами [174] разработан эффективный способ подавления щелочно-силикатной реакции. Так в бетон со стекольным заполнителем вводят цеолит в количестве 3-5%. Цеолит является неорганическим ионообменником. Основным недостатком такого стеклобетона является его невысокая прочность. В работе [175] рассмотрены особенности технологии изготовления бетона с использованием в качестве ингибитора стеклобой фракций 12-20 мм при соотношении компонентов: цемент : песок : стеклобой = 1:1:2. В таблице 1.2 представлены составы стеклобетонов с ингибиторами.

Таблица 1.2 – Стеклобетоны с ингибиторами

№ п/п	Состав стеклобетона (бетона)	Соотношение компонентов в бетоне или %	Ингибитор		Размер боя стекла или стеклопорошка	Литерат ура
			состав	размер частиц		
1.	Цемент : песок : стекло	1:1:2	силикагель 4-8%		12-20 мм	[135]
2.	Бетон со стекольным заполнителем		цеолит 3-5%			[134]
3.	Бетон с повышенным содержанием щелочей и песка		туф, зола-унос, шлак			[133]
4.	Бетон		тонкомолотый шлак, высокоактивны й кремнезем			[132]
5.	Цемент, стекло, ингибитор	8-35% 25-79% 22%	зола-унос, доменный шлак, метакаолинит			[131]
6.	Бетон	2-15%	стекло «Пирекс», аморфный кремнезем		50 мкм	[130]
7.	Бетон	10-60%	зола-унос, шлак			[129]
8.	Бетон		зола-унос			[128]
9.	Стеклобетон		литиевые стекла			[124, 125]
10.	Стеклобетон	1-25%	LiNO ₃			[114]
11.	Стеклобетон		соли лития			[115, 116]
12.	Стеклобетон		Литийсодержа щие добавки			[126, 127]
13.	Стеклобетон		стекло		менее 150 мкм	[114]

Как видно из сведений, представленных в таблице 1.2 среди множества ингибиторов, тонкоизмельченное стекло может являться эффективной добавкой, снижающей скорость щелочно-кремниевой реакции.

1.3.3 Использование тонкоизмельченного стекла в технологии изготовления стеклобетонов

От агрегатного состояния стекла значительно меняется его роль в стеклобетонах. Крупная фракция боя стекла служит наполнителем в бетонах. На основе проверенных исследований было установлено, что тонкоизмельченное стекло с высокой степенью дисперсности может быть использовано для частичной замены цемента, так как обладает пуццоланическими свойствами [176, 177]. В работе [178] сделаны выводы, что частичная замена цемента на тонкодисперсный порошок увеличивает долговечность и сопротивление бетона, а также минимизирует щелочно-силикатные реакции. В работе [179] были проведены исследования по влиянию стеклопорошка на прочностные характеристики бетонов с крупным заполнителем до 8 мм. В состав бетонов вводился стеклопорошок тарного стекла следующего химического состава (масс., %): SiO_2 – 71,50; Al_2O_3 – 1,25; CaO – 9,00; MgO – 4,00; $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ – 14,00; TiO_2 – 0,10. Содержание стеклопорошка по отношению к цементу составило 10%, 20% и 30%. После естественного твердения на открытом воздухе в течение 7 и 28 суток проводили испытания на растяжение. Испытания показали, что бетон с содержанием 10% и 20% стеклопорошка весьма незначительно ухудшил свои показатели. Бетон с содержанием 30% стеклопорошка после 7 суток твердения снизил прочность на разрыв по сравнению с контрольным образцом с 0,41 МПа до 0,36 МПа, а после 28 суток твердения с 0,53 МПа до 0,43 МПа. Таким образом, автором установлено, что в бетон рекомендуется вводить до 20% стеклопорошка без существенного изменения величины прочности на разрыв. Однако следует отметить, что в работе не исследовалось влияние тонины помола стеклопорошка на прочностные характеристики.

В работе [180] исследовано влияние стеклопорошка на основе бесцветного стекла, которое измельчалось и пропускалось через сито

ячейкой 90 мкм. Бетон готовили в пропорциях 1:1,56:3 при соотношении вода-цемент (В/Ц) 0,44 с 0,6% дозой суперпластификатора по массе цемента. Формовали кубики с ребром 150 мм и цилиндры высотой 150 мм и диаметром 300 мм. Установлено, что с добавлением суперпластификатора усадка при добавлении 25% (уровень замены цемента) по сравнению с контрольным образцом менялась с 65 мм до 90 мм. Прочность на сжатие исследовалась после 7, 14 и 28 дней. При содержании 15% стеклопорошка наблюдалось максимальная прочность, достигающая 35 МПа [180]. Предел прочности на сжатие также был максимальный. В состав бетона вводился стеклопорошок, предварительно измельченный в шаровой мельнице в количестве до 25% по отношению к цементу. Цемент и стеклопорошок усредняли отдельно от щебня и песка, затем вся смесь усреднялась с добавлением воды в течении 5 минут. Бетон формовали в виде кубов. Кубики испытывали на сжатие после 7, 14, 28, 56, 90, 180 и 365 дней. В качестве стеклопорошка использовали прозрачные и цветные стекла. Помимо партии без стеклопорошка были приготовлены составы бетонов с содержанием 10%, 15%, 20% и 25% стеклопорошка. Химический состав цветного стекла включал (масс., %): SiO_2 – 68,2; Al_2O_3 – 1,0; Fe_2O_3 – 0,9; CaO – 12,0; MgO – 1,8; K_2O – 1,0; Na_2O – 13,0. Было установлено положительное влияние стеклопорошка в количестве 10%, 15% и 20%. Максимальная прочность на сжатие наблюдалась через 365 дней и достигла около 40 МПа [181]. Также было отмечено, что бетон с содержанием стеклопорошка 20% имел прочность на сжатие на 8% выше, чем у контрольного образца без стекла после тестирования через 90 и 365 дней. Однако отмечено, что при 7 и 14 сутках бетоны со стеклопорошком имели прочность несколько ниже, чем контрольные.

В работе [182] исследовали влияние тонкомолотого тарного стекла на качество бетона. Вяжущее вещество было получено совместным помолотом портландцемента ПЦ I-500-Н, боя тарного стекла и доменного гранулированного шлака до удельной поверхности 3550 $\text{см}^2/\text{г}$. Наполнителем

служил кварцевый песок. После формования образцы твердели в камере в течении 2, 7, 28 и 90 суток. Исследовали прочность в зависимости от времени твердения. По результатам исследований получены уравнения регрессии и тернарные поверхности выходных параметров в зависимости от варьируемых факторов: количество гранулированного шлака и стеклобоя, а также водоцементное отношение. Максимальная прочность достигала 60 МПа при содержании гранулированного шлака – 40% и стеклопорошка – 5%. Фазовый состав бетона включал высокоосновные ($C/S > 1,5$) и низкоосновные силикаты (C-S-H (I)) и пектолит $NaCa_2Si_3O_8OH$. При взаимодействии стеклопорошка с гидросиликатами кальция образуются цеолитоподобные натриево-кальциевые гидроалюмосиликаты типа гмеленита $(Na_2,Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$ и томсонита $NaCaAl_2Si_5O_{20} \cdot 6H_2O$ [183].

Стеклопорошок может является активной минеральной добавкой в бетонах. Введение стеклопорошка в состав бетонов приводит к повышению их прочностных показателей за счет положительного влияния на процессы структурообразования. Доказано, что оптимальное количество стеклопорошка не должно превышать 10% [182].

Однако в вышеперечисленных работах не исследовано влияние дисперсности стеклопорошка в количестве 30-50 % на эксплуатационные показатели бетонов.

Экологические аспекты использования стеклобоя для производства стеклобетона рассмотрены в работе [184]. Установлено что фазовый состав композиционного вяжущего с удельной поверхностью 5900-6450 cm^2/g представлен помимо традиционных фаз включает гмеленит и томсонит, а прочностные характеристики достигают 50 МПа. Влияние дисперсности стеклопорошков на характеристики стеклобетонов рассмотрены в работах [185-188].

1.3.4 Использование жидкого стекла в бетонах и композиционных материалах

В настоящее время натриевое жидкое стекло находит широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе в строительной индустрии. Основными показателями качества жидкого стекла является силикатный модуль и плотность. Выпускаемое отечественной промышленностью жидкое натриевое стекло имеет силикатный модуль 2,8-3,0 и плотность 1,4 г/см² (ГОСТ 13078-81).

Жидкое стекло в системе цемент-вода играет положительную роль и является ускорителем твердения бетонов и композиций. При затворении цемента коллоидный раствор жидкого стекла создает благоприятные условия для образования силикатов кальция и алюминатов натрия. Образование силикатов и алюминатов происходит на поверхности частиц в результате ионного обмена. В результате насыщения на поверхности частиц цемента ионов натрия последующая их диффузия внутрь частиц клинкера замедляется [189]. Жидкое стекло вводили в состав жаростойкого бетона с нефелиновым шламом и исследовали фазовые превращения при нагревании. В результате твердения жидкое стекло реагирует с нефелиновым шламом с образованием гелей, которые обволакивают гранулы нефелинового шлама и скрепляют их [190]. С целью повышения термостойкости жидкое стекло вводят в состав композиционного материала, который используют для штукатурных работ [191]. Цементные композиционные материалы с жидким стеклом обладают повышенной трещиностойкостью и термостойкостью, а также существенно снижается общая потеря массы композита при нагреве [192]. Жаростойкие теплоизоляционные пенобетоны получают путем ввода в их состав жидкого стекла [193]. В состав термостойкого пенобетона плотностью не выше 800 кг/м³ вводили от 0,75% до 3,65% жидкого стекла, что приводило к повышению его эксплуатационных характеристик [194].

Механоактивированное жидкое натриевое стекло в составе бетонов придает последним повышенную прочность и термостойкость. Такое жидкое стекло более равномерно распределяется по объему раствора и способствует интенсификации реакций, в результате которых образуется искусственный камень с повышенной плотностью. Оптимальное количество жидкого стекла в бетоне составило 5,05% [195]. Интерес к использованию жидкого стекла в цементных композициях обусловлен рядом факторов, основными из которых является обеспечение водонепроницаемости бетона, защита от неблагоприятных химически и физических воздействий, в частности кислотной среды и повышенной температуры [196-198]. Важной проблемой в области использования жидкого стекла остается определение оптимальных соотношений жидкого стекла и цемента, способы ввода жидкого стекла в смесь и способы предварительной подготовки жидкого стекла. В связи с тем, что натриевое жидкое стекло ускоряет сроки схватывания в системе цемент-вода, значительное количество его в смеси снижает её пластичность [196]. В работах [199, 200] с целью снижения массовой доли жидкого стекла в цементной композиции производили активацию водного раствора жидкого стекла в роторно-пульсационной установке. Такое активирование водного раствора жидкого стекла производили непосредственно перед затворением цементного теста [201]. Исследования показали, что после механоактивации повышается водородный показатель на 4,3-6,7%, что, по мнению авторов, происходит за счет смещения равновесия реакции в сторону образования силикат-ионов [201]. Ионы SiO_3^{2-} , которые образуются в результате деполимеризации в цементном тесте после затворения, вступают во взаимодействие с ионами Ca^{2+} . В результате данного взаимодействия в цементном камне образуется большое количество гидросиликатов кальция [202]. Таким образом, на основе многочисленных исследований доказана высокая эффективность жидкого стекла в бетонах.

1.3.5 Плазмохимическое модифицирование силикатных материалов

Доказана высокая эффективность плазменных технологий тугоплавких неметаллических силикатных материалов [203]. Плазменные технологии позволяют получить материалы с повышенными эксплуатационными показателями [204-206].

Огневая полировка существенно повышает качество лицевой поверхности стекла, керамики, композиционных материалов. Огневую полировку обычно проводят газопламенным факелом или плазменной струей. За счет огневой полировки при плазмохимическом модифицировании повышаются эксплуатационные показатели различных силикатных материалов [207]. Плазмохимическое модифицирование строительных материалов автоклавного твердения повышает химическую устойчивость и микротвердость оплавленного слоя [208-211]. При огневой полировке композиционного вяжущего с покрытием из глиноземистого цемента образуется огненнополированная поверхность с высокой термостойкостью, кислотостойкостью и щелочестойкостью [212].

После огневой полировки композита на основе боя фарфора, боя стекла и натриевого жидкого стекла существенно повышается коэффициент диффузного отражения с 62% до 72%. За счет обогащения лицевого слоя, разогреваемого плазменной струей до 2000°C, тугоплавкими оксидами и испарения легкоплавких оксидов повышается гидролитический класс оплавленного слоя с 4/98 до 3/98 класса [7].

Плазменная струя используется для плазмохимического модифицирования блочного пеностекла [206]. Весьма эффективна технология глазурования керамической облицовочной плитки с использованием плазменной струи, позволяющая повысить водостойкость лицевой поверхности до 2/98 гидролитического класса и прочность

сцепления до 2,4 МПа [213]. Весьма эффективно плазмохимическое модифицирование при декорировании изделий из стекла [214, 215].

В заключении следует отметить, что на основе системного изучения научной литературы в данной области облицовочный материал на основе механоактивированного стекла, модифицированного гидроксидами щелочей при огневой полировке будет обладать беспористым лицевым слоем с повышенными эксплуатационными показателями.

1.3.6 Защитно-декоративные покрытия на бетонах и композиционных материалах на основе цветных и бесцветных стекол

Покрyтия защитно-декоративного назначения, полученные как по традиционным технологиям, так и по технологии плазменного напыления повышают как эксплуатационные, так и эстетические свойства [216, 217].

Одним из перспективных направлений использования стеклянных бытовых и промышленных стеклянных отходов является их использование в качестве основного сырьевого компонента для получения покрытий, как декоративного, так и защитного назначения [218].

В этом направлении разработан ряд технологий. Так, в Беларуси разработана технология глазурирования композита с использованием цветной стеклокрошки фракционного состава 2,5-5,0 мм. На первом этапе осуществляют присыпку крошкой по свежесформованному слою с расходом 6-8 кг/м², а на втором – плазменное оплавление [219]. Для декоративной плазменной отделки бетона [220] авторами предложено использовать в качестве подстилочного слоя смесь стеклобоя с белым портландцементом при соотношении 3:1. Смесь гранулированного оконного и тарного стекла использовалась для отделки строительных изделий. Гранулы укладывали по свежесформованному слою, а затем после твердения состава, оплавливали плазменным факелом [221]. В состав защитно-декоративных покрытий для

стенowych строительных материалов вводили отходы стекольный промышленности, медьсодержащие отходы и гранит [222]. При высокотемпературной отделке бетона, его поверхностный слой включал смесь белого портландцемента, кварцевого песка и цветного стеклобоя. Толщина покрытия составляла 10 мм [223]. Разработан ряд технологий получения стекловидных покрытий на силикатных строительных материалах автоклавного твердения [224-227]. В качестве исходных материалов для глазурования были использованы синее, коричневое и зеленое тарные стекла [225]. Производилось плазмохимическое модифицирование лицевой поверхности стеновых материалов автоклавного твердения. Полученные покрытия имели прочность сцепления $2,1 \pm 0,1$ МПа и микротвердость в интервале 5480-5720 МПа [224, 228, 229]. С целью повышения прочности сцепления защитно-декоративного покрытия на мелкозернистых бетонах авторами разработаны составы на основе фракционированного боя тарных стекол 0,25-0,63 мм, 0,63-0,8 мм, 0,8-1,25 мм и глиноземистого цемента [230-232].

Плазмохимическое модифицирование композиционных материалов и глазурование керамической облицовочной плитки позволяет существенно повысить такие эксплуатационные характеристики как микротвердость, водостойкость, щелочестойкость и кислотостойкость [233, 234].

1.4 Выводы

1. Проанализированы и систематизированы основные факторы образования и накопления различных видов стеклобоя в виде стеклотары и листового стекла. Обобщён мировой опыт сбора и переработки стеклянных бытовых отходов. Рассмотрены современные тенденции развития технологий по сбору и переработке стеклобоя.

2. Рассмотрены основные направления использования стекольного боя в технологии силикатных и композиционных материалов.

3. Установлено, что наиболее эффективным направлением использования стеклобоя являются многотоннажные технологии, где бой стекла выступает в качестве основного сырьевого материала и химический состав стекла не оказывает существенного влияния на качество конечного продукта.

4. На основе изучения научной литературы установлено, что разработанные технологии с использованием вторичного стеклобоя предусматривают термическую обработку исходных шихт и составов и являются достаточно энергоемкими.

5. Проанализированы и систематизированы результаты исследований научных школ проф. Минько Н.И., проф. Гороховского А.В. и проф. Сигаева В.Н. в области модифицирования кварцосодержащих материалов гидроксидами натрия и калия.

6. Рассмотрены особенности механизма взаимодействия щелочей с силикатным стеклом. Показано, что процесс разрушения стекла существенно возрастает с повышением температуры в условиях перемешивания реагентов и движения жидкой фазы. При взаимодействии щелочей со стеклом образуются орта-, мета-, и другие силикаты и гидросиликаты. В результате взаимодействия щелочей со стеклом происходит разрушение сетки за счет разрыва связей $-\text{Si}-\text{O}$, а сам процесс разрушения характеризуется снятием поверхностных слоев стекла с линейной скоростью. Щелочеустойчивость силикатных стекол зависит от состояния их поверхности и вида щелочи. Установлена большая активность NaOH чем KOH . Кинетика разрушения силикатных стекол характеризуется двумя последовательными стадиями. Первая стадия характеризуется процессами адсорбции с образованием непрочных соединений. Вторая стадия характеризуется расходом этих соединений с разрывом связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с образованием двух связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ с дальнейшим переходом в раствор. Экспериментально

подтверждено, что продукты взаимодействия щелочей с силикатным стеклом имеют как кристаллическое, так и аморфное состояние. В состав нерастворимых осадков входили силикаты натрия и кремнезем, а в отдельных случаях кристаллы кальцита размеров 1,0-0,2 мкм.

7. В цитируемых работах не уделено должного внимания образованию силикатов натрия и калия при модифицировании механоактивированного стеклобоя. Практически отсутствуют сведения по формированию макро- и микроструктуры облицовочного материала за счет образования прочного пространственного каркаса в межпоровом пространстве.

8. Систематизированы сведения в области физико-химических основ механоактивации материалов и их роль в технологических процессах. Показано, что в результате механоактивации изменяется энергетическое состояние вещества за счет увеличения внутренней и поверхностной энергии. Рассмотрены физико-химические основы механоактивации материалов и современные аспекты в области активации твердых материалов в результате тонкого измельчения.

9. Показана высокая энергоэффективность использования различных видов фракций стеклобоя в технологии стеклобетонов. Установлено, что по целому ряду эксплуатационных показателей стеклобетоны не уступают традиционным бетонам, а зачастую и превосходят их.

10. Решением, не применяемым ранее является разработка безобжиговой технологии облицовочных строительных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами щелочных металлов.

11. Систематизированы сведения в области использования стеклобоя в вяжущих композициях. Рассмотрены виды и технологии изготовления стеклобетонов.

12. Не уделено должного внимания и не исследовано влияние дисперсности стеклопорошка в количестве 30-50% на эксплуатационные показатели стеклобетонов.

13. Проанализированы и систематизированы сведения в области плазмохимического модифицирования различных видов строительных материалов. Показано, что огневая полировка лицевой поверхности позволяет существенно повысить эксплуатационные показатели.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Проведение экспериментальных исследований осуществляли на аттестованном оборудовании кафедры технологии стекла и керамики, а также с использованием целого арсенала современных методов исследований в центре высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

2.1 Методы исследований

Для исследования микроструктуры облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного NaOH и KOH использовали энергодисперсионный спектрометр для электронно-зондового анализа MIRA-3LM с использованием модифицированного алгоритма Клифа-Лоримера (рисунок 2.1). Аналогичные исследования были проведены на данной установке при исследовании микроструктуры огненно-полированного облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в составе вяжущей композиции.

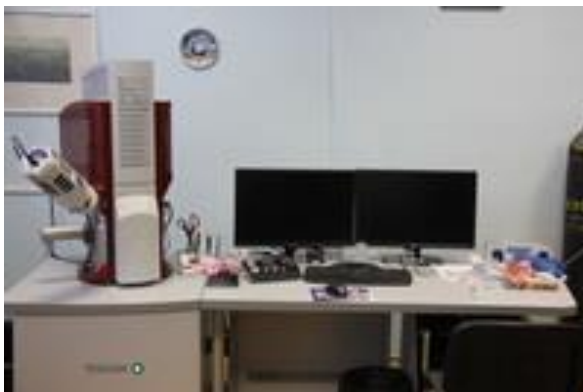


Рисунок. 2.1 – Сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU

ДТА облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в количестве 30, 40 и 50% проводили на термоанализаторе

SETARAM TGA 92-24 в инертной атмосфере с протоком высокочистого аргона ОХС с расходом газа 3-5 л/г.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа исходных компонентов проводили на спектрометре APL 9900 «Thermo scientific» (Швейцария).

Фазовый состав исходных сырьевых материалов и разработанных облицовочных материалов изучали методом РФА на дифрактометре APL XTRA (Швейцария).

Совмещенный термогравиметрический и дифференциально-термический анализ облицовочных материалов и отходов КМА выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия).

ИК-спектры с Фурье преобразованием образцов регистрировали на спектрометре BrukerALPHA с модулем ATR (нарушенного отражения) в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹ (шаг сканирования 2 см⁻¹). Посредством программного обеспечения OPUS 7.3.5 из каждого спектра вычитались фоновые шумы и проводилась нормализация данных.

Лазерный анализатор размеров частиц ANALYSETTE 22 использовали для определения фракционного состава отходов обогащения железистых кварцитов КМА и других материалов.

Прочностные характеристики облицовочных материалов определяли на гидравлическом прессе ПСУ-10. (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Технические характеристики ПСУ-10

Параметры	Ед. измерения	Значения
Габаритные размеры,	мм (не более)	1100×840×2055
Скорость перемещения поршня	мм/мин	до 20
Размеры опорных плит	мм	210×210
Наибольшее расстояние между опорными плитами	мм	350
Наибольшая предельная нагрузка	кгс	10 000
Погрешность	% от измеряемой величины	±2

Продолжение таблицы 2.1

Параметры питания	В	380
	Гц	50
Масса	кг (не более)	700

Прочность на изгиб определяли на установке – машина испытательная FP-10/1.

Прочность сцепления оплавленного плазмой огненнополированного лицевого слоя облицовочного материала определяли на разрывной машине R-0,5 путем отрыва лицевого слоя от матрицы (основы) (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Разрывная машина R-0,5

Морозостойкость облицовочного материала определяли по стандартной методике.

Такие химические свойства облицовочных материалов как водостойкость, кислотостойкость и щелочестойкость определяли по ГОСТа 10134.1–82, ГОСТа 473.1–81 и ГОСТа 473.2–81 соответственно.

Микротвердость огненнополированного лицевого слоя облицовочного материала определяли на приборе Виккерса NEXUS 45041 MP.

Для огневой полировки использовали облицовочный материал на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного щелочами. Лабораторная установка для огневой полировки включала стенд с компьютерной программой, позволяющей перемещать плазмотрон по

лицевой поверхности со скоростями 5, 10 и 15 мм/с. Температура плазменной струи электродугового плазмотрона составляла 6000°C. Плазмотрон «Горыныч» использовали для получения стекломикрошариков из боя тарных, листовых и сортовых стекол.

Удельная поверхность механоактивированных стеклопорошков и портландцемента определялась по ГОСТ 310.2–81 с использованием установки ПСХ-10а (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Установка ПСХ-10а

Обработку результатов исследований производили по выражению (2.1):

$$S_{уд} = K \frac{M \cdot \sqrt{\tau}}{10 \cdot m} \quad (2.1)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/кг;

k – постоянная прибора;

M – постоянная, зависящая от высоты слоя материала и температуры среды;

τ – время истечения жидкости между метками сосуда, сек;

m – масса навески, г.

Плотность образцов разработанных составов определяли по стандартной методике по ГОСТ 12730.1-2020.

Дробление стекол производили в лабораторной щековой дробилке марки – ЩД 10 (производство г. Санкт-Петербург).

Помол стекол, усреднение составов и совместный помол цемента и стеклопорошков производили в лабораторной шаровой мельнице.

Термическую обработку составов для получения облицовочного материала производили в муфельной печи. Для исследований готовили образцы размером 30×30×30 мм. Статистическую обработку результатов исследований проводили по стандартной методике.

2.2 Объекты исследования

В качестве исходных компонентов использовали: листовое стекло, бесцветное, полубелое, зеленое, коричневое, сортовое, синее, окрашенное кобальтом, тарное коричневое, тарное темно-зеленое, сортовое молочное, заглушенное фтором. Их свойства и химический состав представлены в таблице 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Свойства тарных и листовых стёкол

Группа стекла	Марка стекла	Содержание оксидов, мас. %													
		SiO ₂		Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃			CaO+MgO		Na ₂ O		SO ₃	Fe ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃	
		Ном.	Откл.	Ном.	Откл.	Fe ₂ O ₃ не >	Ном.	Откл.	Ном.	Откл.	не >	Ном.	Откл.	Ном.	Откл.
Бесцветная	БТ-1	72,0	+1,5 -2,5	2,5	+1,0 -1,3	0,1	11,0	±1,5	14,0	±0,9	0,5	–	–	–	–
	БТ-2	72,5	±1,0	1,4	±0,6	0,1	12,5	±0,8	13,2	0,8	0,5	–	–	–	–
Полубелая	ПТ	71,6	±1,7	3,0	±1,3	0,5	11,0	±1,5	14,0	±0,9	0,4	–	–	–	–
Зеленая	ЗТ-1	71,0	+2,5 -3,0	3,5	+1,5 -2,0	0,8	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	–	–	0,2	+0,1 -0,15
	ЗТ-2	69,0	+2,5 -3,0	4,2	+1,5 -2,0	–	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	1,5	+0,5 -0,3	–	–
Коричневая	КТ	71,4	+2,5 -3,0	3,3	±1,5	0,5	11,0	±1,5	14,0	±1,0	0,3	–	–	–	–

Таблица 2.3 – Химический состав цветных стекол

Вид стекол	Массовое содержание компонентов, %									
	SiO ₂	AlO ₂ ³	CaO	MgO	FeO ₂ ³	Na ₂ O	K ₂ O	F	TiO ₂	SO ₃
Сортовое синее, окрашенное кобальтом	67,67	2,2	8,7	2,5	0,3	16,2	2,1	-	0,03	0,3
Тарное коричневое	71,7	1,8	8,8	2,6	0,3	13,8	0,8	-	-	0,2
Тарное темно-зеленое	70,5	3,3	8,9	2,8	0,2	13,3	0,3	-	0,4	0,3
Сортовое молочное, заглушенное фтором	66,8	6,1	6,3	-	-	14,8	1,0	5,0	-	-
Листовое стекло	72,6	1,0	9,0	3,0	0,05	14,35	-	-	-	-

Для оценки совместимости (сочетаемости) представленных в таблице 2.2 стекол, обеспечивающей возможность и эффективность их совместного применения в облицовочных материалах, были рассчитаны значения их физико-механических свойств и технологических характеристик по известным аддитивным методикам (таблица 2.4), определены коэффициенты A , B и T_0 уравнения температурной зависимости вязкости Фогеля – Фулчера – Таммана (ФФТ) $lg\eta = A + \frac{B}{T-T_0}$ и рассчитаны характеристические интервалы и температуры, определяющие температурный режим проектируемой технологии облицовочного материала и огневой полировки облицовочного материала (таблица 2.5, рисунок 2.4).

Таблица 2.4 – Свойства листовых и тарных стекол

Стекло	Расчетные физико-химические свойства					
	ρ , кг/м ³	E , ГПа	λ , Вт/м·К	ТКЛР, 10 ⁻⁷ , 1/град	C , кДж/кг·К	Водостойкость, гидролитический класс
Листовое	2495	71,3	0,973	85,5	0,852	4/98
БТ-1	2482	70,9	0,968	85,6	0,850	4/98
БТ-2	2490	71,2	0,968	84,3	0,849	4/98
ПТ-1	2483	70,9	0,971	86,1	0,853	4/98
ЗТ-1	2487	71,1	0,970	86,9	0,851	4/98
ЗТ-2	2491	71,1	0,962	86,3	0,844	4/98
КТ	2486	71,1	0,971	86,1	0,852	4/98

Как видно из таблицы 2.4 по значениям плотности и ТКЛР исследуемые стекла удовлетворяют требованиям стандарта и интервал разброса этих значений невелик.

Рассчитанные значения температуры стеклования исследуемых сортовых стекол лежат в пределах 543–553°C. Температуру Литтлтона, рассчитывали на основе реального химического состава стекол.

Температурная зависимость логарифма вязкости исследуемых стекол в проектируемом температурном интервале спекания указывает на возможность использования смешанного стеклобоя для получения композиционного стеклокристаллического облицовочного материала. Как видно из рисунка 2.4 отклонения по значениям логарифма вязкости весьма невелики.

**Таблица 2.5 – Зависимости ФФТ и расчетные показатели
характеристических температур**

Стекло	Уравнение ФФТ	Характеристические температуры, °C		
		T _g	T _{Литтл}	T _{ликв}
Листовое	$\lg \eta = -3,14 + 5002/(T-226)$	550	737	1023
БТ-1	$\lg \eta = -3,03 + 5080/(T-212)$	544	737	997
БТ-2	$\lg \eta = -3,11 + 5056/(T-222)$	550	740	1020
ПТ	$\lg \eta = -3,09 + 5242/(T-202)$	543	741	999
ЗТ-1	$\lg \eta = -3,01 + 5053/(T-218)$	548	741	1016
ЗТ-2	$\lg \eta = -3,18 + 5402/(T-196)$	545	746	1019
КТ	$\lg \eta = -3,04 + 4969/(T-229)$	553	742	1017

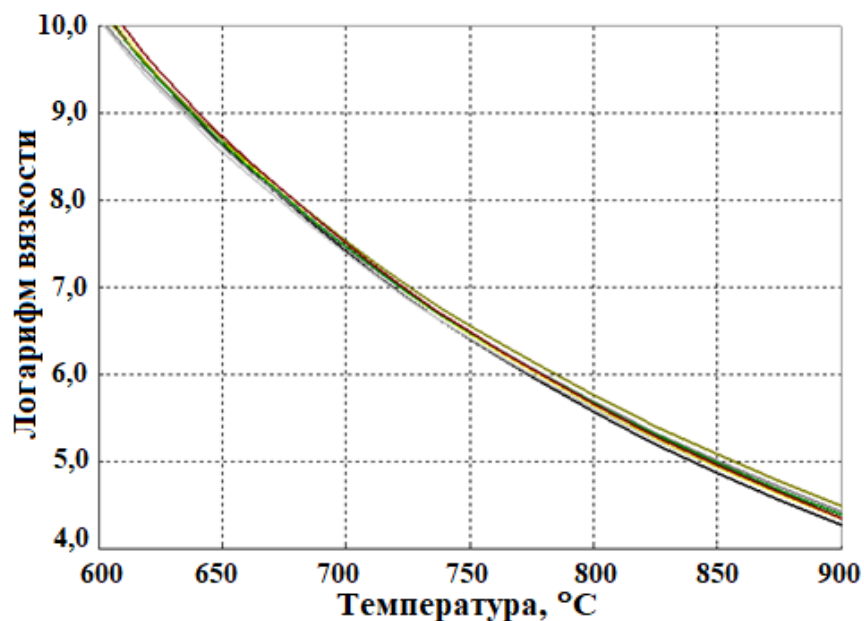


Рисунок 2.4 – Температурная зависимость вязкости стекол в интервале спекания

В качестве вяжущего материала в эксперименте использовался портландцемент производства ОАО «Себряковцемент» ЦЕМ II/A – III 42,5 Н, ГОСТ 31108–2016. Основные характеристики портландцемента представлены в таблица 2.6 и 2.7.

Таблица 2.6 – Химический состав портландцемента

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	п.п.п.	Σ
62,44	21,29	5,72	3,37	2,09	2,83	1,21	1,05	98,95

Таблица 2.7 – Минеральный состав и технические характеристики портландцемента

Наименование показателя	Значение показателя
Минеральный состав клинкера, масс. %:	
C ₃ S	60±2
C ₂ S	17±2
C ₃ A	7,0±1
C ₄ AF	13±1
Тонкость помола:	
- остаток на сите №008, масс. %	10±2
- удельная поверхность, м ² /кг	300–340

Продолжение таблицы 2.7

Нормальная густота цементного теста, %	29±1,0
Сроки схватывания: начало конец	1 ч 30 мин.–1ч 50 мин. 5 ч 30 мин.–6 ч
Активность при пропаривании, МПа	40–48
Прочность при сжатии в 28 суток, МПа	54,0±1,5

В качестве суперпластификатора использовали Гиперпластификатор Melflux 2651 F (Производитель: Degussa Constraction Polymers (SKW Trostberg, Германия) – порошок, полученный методом распылительной сушки на основе модифицированного полиэфиркарбоксилата – оказывает разжижающий эффект на связующую массу, снижает количество жидкости затворения и одновременно повышает ее щелочность.

Для получения стеклокремнезита использовали отходы обогащения железистых кварцитов КМА, химический состав которых представлен в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Химический состав отходов обогащения железистых кварцитов КМА

Наименование компонентов	Единицы измерения	Массовая доля железа	Возможные отклонения	
			+	-
Fe общ.	%	11,34	1,10	1,64
FeO	%	7,90	1,44	1,81
SiO ₂	%	65,02	2,58	2,01
Al ₂ O ₃	%	2,21	0,48	0,36
CaO	%	2,70	0,55	0,43
MgO	%	4,97	0,54	0,50
S	%	0,192	0,078	0,084
P	%	0,148	0,027	0,019
K ₂ O	%	0,60	0,13	0,17
Na ₂ O	%	0,90	0,13	0,21
CO ₂	%	3,54	0,37	0,56
TiO ₂	%	0,245	0,033	0,045
ппп		5,20	0,52	0,62

Химический состав природного колеманита определен методом рентгенофлуоресцентного анализа, % (мас.): B_2O_3 – 36,5; CaO – 23,5; SiO_2 – 5,7; MgO – 2,6; Al_2O_3 – 0,35; Na_2O – 0,3; Fe_2O_3 – 0,05; п.п.п. – 31,0 [81].

Жидкое натриевое стекло использовали по ГОСТ 13078-81.

Гидроксиды натрия и калия использовали по ГОСТ 4328-77 и ГОСТ 24363-80 соответственно.

2.3 Выводы

1. Обоснован выбор объектов исследований и приведены их основные характеристики.

2. В качестве основного объекта исследований выбран широкий круг тарных, сортовых и листовых стекол. В процессе выполнения исследований предусмотрена механоактивация стекол и их модифицирование щелочами, что обеспечило получение облицовочного материала.

3. На основе изучения научной литературы для модифицирования механоактивированных стекол выбраны гидроксиды натрия и калия.

4. В качестве техногенного отхода промышленности выбраны отходы обогащения железистых кварцитов КМА, значительные объемы которых следует рассматривать как техногенное месторождение.

5. Приведена методология исследований, заключающаяся в комплексном использовании таких современных методов, как растровая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, дифференциально-термический методы анализа и стандартных методов исследований.

3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЛИЦОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОЩЕЛОЧНОГО ВЯЖУЩЕГО

3.1 Разработка рабочей гипотезы создания облицовочного материала на основе боя стекла

Методологической основой к разработке научной гипотезы явились результаты фундаментальных и прикладных исследований в области химического разрушения стекол щелочами, положения в области механоактивации материалов и результаты исследований в области эффективности применения NaOH в стекольной промышленности.

Научной гипотезой проведенных исследований явилось предположение о возможности повышения эффективности технологии получения облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами калия и натрия.

Подходы создания эффективной технологии базируются на использовании механоактивированного боя стекла. Из теории и практики разрушения силикатного стекла известно, что свежие сколы стекла являются более реакционноспособными при их взаимодействии со щелочами, чем пассивированная полированная поверхность стекла. Также общеизвестным фактом является большая реакционная способность стекол со значительным количеством различных дефектов поверхности силикатных стекол.

На основе вышеизложенного можно утверждать, что помол стекла является механоактивацией тонкодисперсного порошка с созданием дефектной поверхности отдельных частиц стекла.

Основные критерии щелочного воздействия на силикатные стекла, позволяющие разработать технологию, систематизированы Безбородовым М.А. и представлены в таблице 3.1.

**Таблица 3.1 – Основные критерии щелочного воздействия на
силикатные стекла**

Автор	Процессы взаимодействия стекла с щелочами
Валкер Р.Н., Смитхер Ф.В.	В одних случаях для силикатных стекол более реакционноспособно NaOH, а в других Na ₂ CO ₃ .
Турнер В.Е.	При обработке 2н раствором NaOH потеря массы стекла возрастает с 20°С до 100°С. При 100°С потеря массы стекла в полтора раза больше, чем при 90°С.
* Безбородов М.А.	Для стекол системы Na ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ с увеличением Al ₂ O ₃ и SiO ₂ при использовании щелочей устойчивость стекол снижается в 60-250 раз.
Адамс П.Б.	Существенные отличия кислотной атаки со щелочной атакой:
	1. Кислотная атака. В результате взаимодействия кислоты её ионы водорода обмениваются с ионами натрия. Со временем из-за накопления продуктов взаимодействия данный процесс замедляется.
	2. Щелочная атака. При взаимодействии щелочей со стеклом происходит разрушение стекленной сетки за счет разрушения связей Si-O.
Продон М., Броше М.	Процесс разрушения стекол заключается в снятии поверхностных слоев стекла с линейной скоростью, постоянной во времени.
Молчанов В.С., Молчанова О.С.	На щелочеустойчивость стекол существенное влияние оказывает состояние поверхности. Полированные стекла наименее подвержены разрушению.
	Содовый парадокс первого рода. Кальцированная сода Na ₂ CO ₃ должна в меньшей степени разрушать стекло чем NaOH. Однако на практике наблюдается большая разрушающая способность соды, чем NaOH.
Бергер Э., Геффкен В.	Содовый порядок второго рода.
	** Смесь соды и NaOH по отношению к стеклу являются более активными чем каждый из этих реагентов в отдельности.
	Кинетика разрушения стекол щелочами: В результате адсорбции со скоростью 10 ⁻⁵ сек образуются непрочные соединения, которые распадаются разрывом связей ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) с образованием двух связей ионного вида ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Na}$) и ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{H}$). С разрывом связей ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) поверхностная структура стекла разрушается и переходит в раствор.
Алейников Ф.К., Житкявичуте И.И.	Скорость разрушения стекла зависит от: концентрации раствора; его перемешивания; температуры.
	В результате взаимодействия стекла со щелочью разрушающийся слой удаляется с поверхности стекла и защитная пленка не образуется, как в случае взаимодействия с водой и кислотами.
Тичен Р.М., Кирриер Г.	Продукты взаимодействия на поверхности стекла имеют как кристаллическое, так и аморфное строение.
Оберлис Ф.	В состав нерастворимых осадков входят силикаты натрия и кремнезем.
Житкявичуте И.И. Молчанов В.С.	Методом РФА и электронной микроскопии установлено, что в результате разрушения стекла образуются силикаты натрия и кристаллы кальцита (CaCO ₃) размером 1,0-0,2 мкм.
	После взаимодействия со щелочами в продуктах взаимодействия образуются орта-, мета-, и другие силикаты натрия.
	Присутствие ионов кремния в щелочах существенно увеличивает интенсивность разрушения стекла.

Продолжение таблицы 3.1

Безбородов М.А.	На интенсивность взаимодействия стекла со щелочами, например, стекловолокна, влияет его развитая поверхность.
Мазо Э.Э.	На процесс разрушения стекловолокна при 96°C 2, 4 и 6н растворами щелочей от 2 до 112 часов влияют концентрация щелочи и время обработки.
* – Данные факты не нашли единого убедительного объяснения. ** – Не вполне объяснимы явления большей активности NaOH, чем KOH и Na ₂ CO ₃ , чем K ₂ CO ₃ .	

Анализ таблицы 3.1 показывает, что сложный механизм щелочного взаимодействия с силикатным стеклом достаточно детально исследован. Однако до настоящего времени установленные факты не нашли своего научного объяснения.

Рассмотрим методические подходы научной гипотезы, которая легла в основу данного диссертационного исследования.

При взаимодействии механоактивированных дефектных частиц стекла с NaOH и KOH на их поверхности будут образовываться кристаллы силикатов натрия и калия. На первом этапе образования центров роста кристаллов лимитирующей стадией будут являться процессы диффузии в соответствии с первым и вторым законом Фика, а также с уравнением Нернста-Эйнштейна. Смещение лимитирующей стадии из диффузной стадии в кинетическую с одновременным повышением температуры позволит интенсифицировать процессы роста кристаллов силикатов натрия и калия в межпоровом пространстве и создавать прочный каркас облицовочного материала.

Смещение лимитирующей стадии из диффузионной области в кинетическую можно осуществить путем усреднения механоактивированного тонкодисперсного стекла с водными растворами KOH и NaOH. После усреднения и формования компонентов последующую сушку можно осуществлять при температурах не превышающих 100°C.

В результате сушки в межпоровом пространстве будет изменяться концентрация щелочной составляющей, причем процессы удаления воды

будут приводить к образованию растворов с различной концентрацией в различных по объему точках сформованного материала. При этом интенсифицируются диффузионные процессы за счет разности концентраций и процессы роста кристаллов силикатов Na и K, которые могут смещаться в кинетическую область. В результате будут протекать одновременно два процесса: интенсивный рост кристаллов, зародыши которых были образованы еще при сушке и образование новых центров кристаллизации. Таким образом, микроструктура облицовочного материала будет представлена как относительно крупными кристаллами (100 мкм и более), так и мелкими кристаллами (2-5 мкм).

После сушки и завершения процессов роста кристаллов в межпоровом пространстве образуется прочный каркас, обеспечивающий высокие прочностные характеристики разрабатываемого материала.

Научная гипотеза базируется на исследованиях научных школ проф. Минько Н.И., проф. Гороховского А.В. и проф. Сигаева В.Н. (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Формирование научной гипотезы

Модифицирование NaOH и KOH	Механоактивация	Процессы взаимодействия стекла со щелочами	Кинетика
Модифицирование исходных кремнийсодержащих сырьевых материалов гидроксидом натрия в стекольной промышленности (научная школа проф. Минько Н.И.) позволяет не только снизить энергозатраты, но и ускорить технологический процесс и повысить качество конечного продукта. Использование	Механоактивация материалов заключается в изменении его энергетического состояния, строения и физико-химических свойств. Механоактивация приводит к увеличению внутренней и поверхностной энергии, увеличению числа дефектов, которые выступают в качестве концентраторов напряжений с образованием	Процесс разрушения стекол щелочами заключается в снятии поверхностных слоев стекла за счет разрушения связей Si–O, который существенно интенсифицируется с повышением температуры и перемешивания. В результате адсорбции щелочи происходит разрыв связи ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) с образованием двух связей ионного вида	$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot F(\alpha)$ K_0 – предэкспоненциальный множитель (количество элементарных актов в единицу времени), мин^{-1} ; E – энергоактивация, кДж/моль ; $F(\alpha)$ – механизм процесса (формальное уравнение кинетики, диффузионная модель, модель

NaOH приводит к активации кремнийсодержащего сырья для стекольной шихты. Использование КОН при травлении кварцевых стекол наиболее эффективно при 85°C (научная школа проф. Сигаева В.Н.). Отвержение продуктов взаимодействия щелочей со стеклом в присутствии оксидов кальция и магния и перевод их в нерастворимую форму (научная школа Гороховского А.В.). Следовательно, модифицирование механоактивированного стеклобоя гидроксидами щелочных металлов позволит активировать тонкодисперсные частицы стекла.	зародышей трещин. Это приводит к увеличению растворимости вещества, ускорению процессов переноса, в частности интенсифицирует диффузно-контролируемые процессы. В результате механоактивации протекают твердофазные реакции, аморфизация кристаллического вещества и переход его в новую модификацию. Следовательно, механоактивация и модифицирование гидроксидами тонкодисперсного стекла может привести в процессе последующего твердения к образованию различных кристаллических фаз, образующих прочный каркас облицовочного материала.	($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$) и ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$). Продукты взаимодействия имеют как кристаллическое, так и аморфное состояние. В состав нерастворимых веществ входят силикаты натрия с размером кристаллов в несколько мкм и кремнезем. К основным продуктам взаимодействия относят орта-, мета- и другие силикаты натрия. Таким образом, в нашем случае интенсивное перемешивание тонкоизмельченного стекла с гидроксидами позволит сместить лимитирующую стадию из диффузионной области в кинетическую, а в условиях повышенных температур существенно ускорить процессы образования силикатов.	зародышеобразования; τ – время; R – универсальная газовая постоянная, кДж/моль·град; T – температура, К.
---	---	--	--

Научной гипотезой исследований явилось предположение, что при модифицировании щелочами механоактивированного тонкодисперсного стекла при интенсивном перемешивании и в условиях повышенной температуры будут интенсифицироваться процессы зародышеобразования центров кристаллизации и роста кристаллов за счет смещения лимитирующей стадии из диффузионной области в кинетическую. В

результате роста кристаллов в межпоровом пространстве будет образовываться прочный каркас, обеспечивающий высокие прочностные характеристики разрабатываемому декоративно-облицовочному материалу.

Методология исследования предусматривает разработку технологии облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного щелочами, технологии облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в составе композиционного вяжущего, технологии облицовочного материала на основе смешанного стеклобоя, отходов обогащения железистых кварцитов КМА и жидкого стекла с частичной заменой на колеманит (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Методология исследования

Стекланные бытовые отходы		
Безобжиговые		Обжиговые
Облицовочный материал на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного щелочами	Облицовочный материал на основе механоактивированного стеклобоя в составе композиционного вяжущее	Облицовочный материал на основе стеклобоя и отходов КМА
Технология		
Механоактивация. Модифицирование стекла NaOH и KOH. Огневая полировка высококонцентрированным источником энергии.	Совместный помол до дисперсности 5900-6450 см ² /г	Двухслойный состав .Помол, обжиг (795°C)
Составы (мас. %)		
Бой стекла: 96-97 Щелочь: 3-4	Вяжущее: 50-70 Бой стекла: 30-50	Верхний слой: бой стекла – 100% Нижний слой: отходы КМА – 75% жидкое стекло – 5%

3.2 Разработка составов облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя

В данном подразделе представлены результаты исследований по разработке составов облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами калия и натрия.

В предварительных исследованиях в систему «стеклобой – гидроксиды щелочных металлов – вода» добавлялись натриевое жидкое стекло, опока, суперпластификатор. Результаты исследований представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Составы и показатели качества облицовочного материала с опокой, жидким стеклом, известью и метакаолином

№ п/п	Состав, мас. %							Показатели качества			
	СБ	КОН	известь	ж. стекло	опока	метакао лин	H ₂ O	ρ , кг/м ³	R _{сж}	R _{вл. сж}	K _p
1.	75,0	3,5	2,5	-	-	-	19	1756,7	12,68	5,40	0,43
2.	75,0	3,5	-	1,5	-	-	20	1875,7	16,82	15,39	0,92
3.	75,0	3,5	-	2,5	-	-	19	1890,61	21,47	13,93	0,65
4.	75,0	3,5	-	-	-	2,5	19	1736,11	10,18	5,11	0,50
5.	75,0	3,5	-	-	2,5	-	19	1885,71	23,22	10,56	0,45
6.	75,0	3,5	-	-	3,5	-	18	1850,52	22,47	12,84	0,57

Как видно из таблицы 3.4 облицовочный материал с опокой, натриевым жидким стеклом, известью и метакаолином имел относительно невысокие прочностные характеристики.

В дальнейшем исследования проводили в системе «стеклобой – гидроксиды щелочных металлов – вода». Как показали предварительные эксперименты и результаты исследований научной школы проф. Минько Н.И. введение в состав гидроксида натрия, в том числе по экономическим и стоимостным показателям, более 7 % нецелесообразно. Был исследован состав СТ-N-5 с пластификатором и без пластификатора. Результаты исследований представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Влияние суперпластификатора на прочностные характеристики облицовочного материала, модифицированного NaOH

№ п/п	Состав, %				Показатели качества			
	стеклобой	NaOH	СП, сверх. 100	H ₂ O	ρ, кг/м ³	R _{сж} , МПа	R _{вл. сж} , МПа	K _p
СТ-N-5	75	4,0	0,2	21,0	1841,3	22,45	19,83	0,88
2	75	4,0	-	21,0	1812,4	21,35	18,03	0,86

Как видно из результатов, представленных в таблице 3.5, прочность на сжатие с добавкой суперпластификатора составляет 22,45 МПа, а без него – 21,35 МПа. Коэффициент размягчения без суперпластификатора (K_p) составляет 0,86, а с суперпластификатором 0,88. Таким образом, можно отметить положительную роль суперпластификатора. В дальнейшем было решено исследования по разработке составов на основе механоактивированного стекла, модифицированного гидроксидами натрия и калия, проводить с пластификатором в количестве 0,2 мас. %. Предварительные эксперименты показали, что увеличение суперпластификатора более 0,2 мас. % практически не приводили к повышению прочности облицовочного материала. При введении суперпластификатора менее 0,2 мас. % повышение прочности облицовочного материала весьма незначительно и не превышает 0,5-0,9%. Введение 0,2 мас. % суперпластификатора в состав обеспечивает повышение прочности до 5 %.

В дальнейшем при постоянном количестве суперпластификатора 0,2 мас. % в составы СТ-N-1, СТ-N-2, СТ-N-3, СТ-N-4 и СТ-N-5 вводили гидроксид натрия в количестве от 2,0 мас. % до 4,0 мас. %.

Оптимальное количество стеклобоя в облицовочном материале на основе механоактивированного боя стекла, модифицированного гидроксидом натрия, лежало в пределах 77,5-82,5 мас. %. Результаты исследований представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Показатели качества облицовочного материала на основе стеклобоя, модифицированного NaOH

№	Шифры составов	Состав, мас. %					Показатели качества		
		Стеклобой	NaOH	СП, сверх. 100%	H ₂ O	ρ, кг/м ³	R _{сж} , МПа	R _{вл. сж} , МПа	K _p
1	СТ- N-1	85,0	2,0	0,2	13,0	1885,0	21,57	18,62	0,86
2	СТ-N-2	82,5	2,5	0,2	15,0	1893,5	24,01	21,17	0,88
3	СТ-N-3	80,0	3,0	0,2	17,0	1858,4	24,16	21,98	0,91
4	СТ-N-4	77,5	3,5	0,2	19,0	1851,3	23,78	20,69	0,87
5	СТ-N-5	75,0	4,0	0,2	21,0	1841,3	22,45	19,83	0,88

Как видно из таблицы 3.6, максимальное значение прочности на сжатие имеет состав СТ-N-3. Данный состав имеет максимальное значение коэффициента размягчения (K_p), равное 0,91. Следует отметить, что составы СТ-N-2 и СТ-N-4 так же имеют высокие значения прочности на сжатие, которые незначительно отличаются от состава СТ-N-3.

Аналогичные составы были исследованы с гидроксидом калия. Результаты исследований представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Показатели качества облицовочного материала на основе стеклобоя, модифицированного KOH

№	Шифры составов	Состав, мас. %				Показатели качества			
		Стеклобой	KOH	СП, сверх. 100%	H ₂ O	ρ, кг/м ³	R _{сж} , МПа	R _{вл. сж} , МПа	K _p
1	СТ-К-1	85,0	2,0	0,2	13,0	1802	17,48	14,74	0,84
2	СТ-К-2	82,5	2,5	0,2	15,0	1816	21,57	18,62	0,86
3	СТ-К-3	80,0	3,0	0,2	17,0	1828	23,14	20,31	0,88
4	СТ-К-4	77,5	3,5	0,2	19,0	1835	25,83	22,93	0,89
5	СТ-К-5	75,0	4,0	0,2	21,0	1823	22,45	20,08	0,89

Как видно из таблицы 3.7, наилучшими значениями обладают составы СТ-К-3 и СТ-К-4. Состав СТ-К-4 имеет максимальные значения прочности на сжатие, равное 25,83 МПа. Состав СТ-К-3 имеет прочность на сжатие 23,14 МПа.

Оптимальное содержание воды в разобранных составах лежит в пределах 17-19 мас. %. При меньшем и большем содержании количества воды в разработанных составах снижается (K_p) коэффициент размягчения.

В связи с тем, что разработанные составы обладают вяжущими свойствами, нами предложено ввести название «стеклощелочное вяжущее».

Проведенный патентный поиск и анализ научной литературы показал, что аналогов к настоящему времени не существует.

3.3 Исследование микроструктуры облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного щелочами

3.3.1 Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН

В подразделе представлены результаты исследований микроструктуры облицовочного материала, модифицированного КОН.

Для исследований микроструктуры был взят состав СТ-К-4 с содержанием гидроксида калия 3,5%, а в пересчете без учета воды – 5,0%.

Микроструктура облицовочного материала представлена на рисунке 3.1. Как видно из рисунка, микроструктура облицовочного материала представлена конгломератами частиц стекла, с равномерно расположенными по всему объему столбчатым и игольчатыми кристаллами силикатов калия.

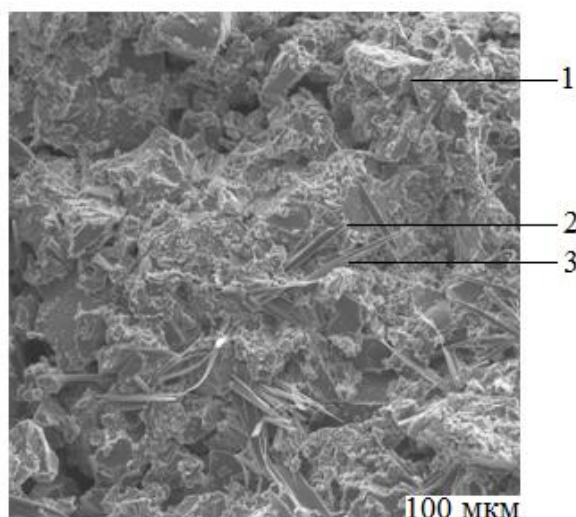


Рисунок 3.1 – Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН:

1- механоактивированная частица стекла; 2 – столбчатый кристалл силиката калия; 3 – игольчатый кристалл силиката калия

Столбчатые кристаллы имеют длину в интервале в среднем 50-120 мкм. Силикаты калия растут с поверхности механоактивированных частиц стекла. На поверхности механоактивированной частицы стекла в результате взаимодействия водного раствора КОН, образуются центры кристаллизаций. Катионы калия (K^+) вступают во взаимодействие с образовавшимся гелем кремневой кислоты ($SiO_2 \cdot nH_2O$) с образованием силикатов калия различного состава. Концентрация водного раствора гидроксида калия, расположенного между частицами стекла, в результате химического взаимодействия различна по всему объему материала. В результате образуются области с повышенным и с пониженным содержанием КОН в различных областях материала. Изменение концентрации КОН интенсифицирует диффузионные процессы. Увеличение температуры с нормальной до $85^\circ C$ при твердении на воздухе облицовочного материала интенсифицирует как процессы зародышеобразования новых центров кристаллизации, так и скорость роста кристаллов на ранее образованных центрах роста кристаллов. В результате образуются столбчатые кристаллы первого типа толщиной 8-12 мкм и

длиной более 50-120 мкм в начале процесса протекания химического взаимодействия активированной частицы стекла, когда концентрация водного раствора гидроксида калия практически одинакова по всему объему материала. С изменением концентрации, через некоторое время образуются новые центры, на которых растут столбчатые кристаллы силикатов калия второго типа толщиной 1-2 мкм и длиной до 5-10 мкм (рисунок 3.2).

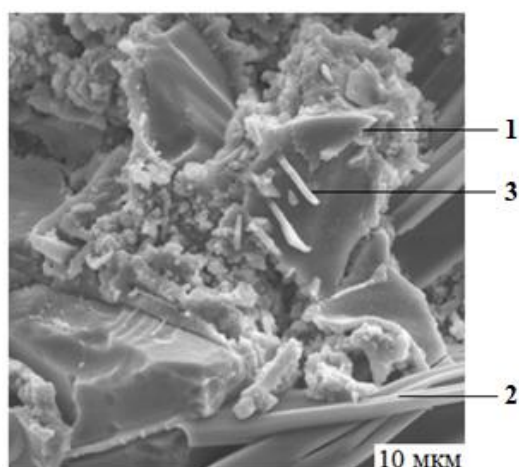


Рисунок 3.2 – Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН: 1 – элемент механоактивированной частицы стекла; 2 – столбчатые кристаллы силиката калия первого типа, размером 50-120 мкм; 3 – столбчатые кристаллы силиката калия второго типа, размером 2-5 мкм

Столбчатые кристаллы силикатов калия растут в межпоровом пространстве с поверхности механоактивированных частиц стекла (рисунок 3.3).

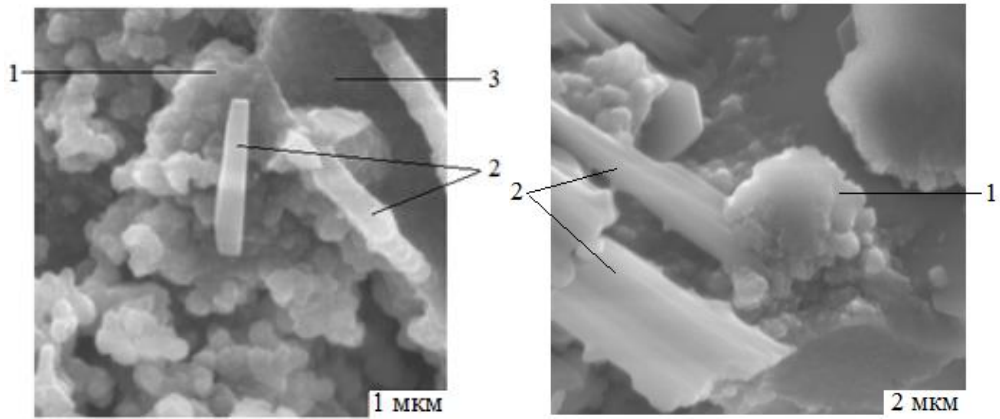


Рисунок 3.3 – Фрагмент микроструктуры облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН: 1 – поверхность механоактивированной частицы стекла; 2 – растущие с поверхности столбчатые кристаллы силиката калия; 3 – пора

После термообработки при 85°C также обнаружены игольчатые кристаллы силикатов калия длиной 100-150 мкм и диаметром до 1-2 мкм (рисунок 3.4).

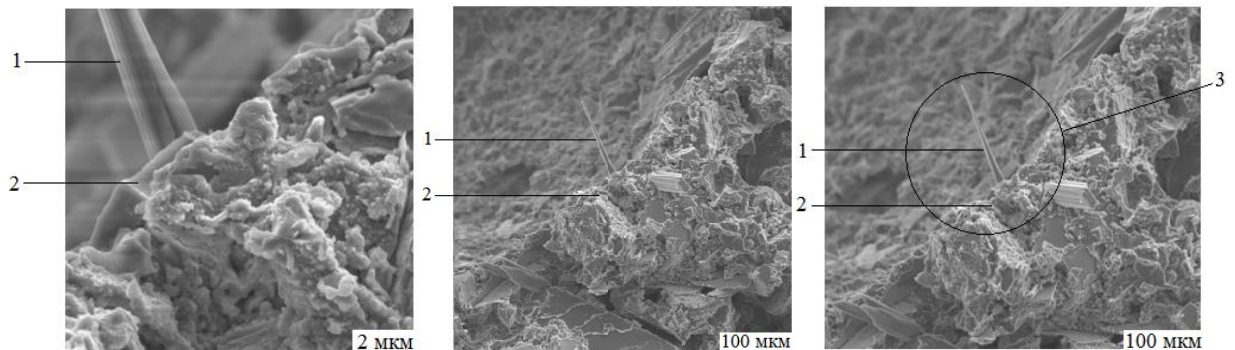


Рисунок 3.4 – Фрагмент микроструктуры облицовочного материала, модифицированного КОН: 1 – игольчатый кристалл силиката калия; 2 – механоактивированная частица стекла; 3 – исследуемый участок фрагмента микроструктуры

Таким образом, можно предположить, что прочный каркас материала формируется за счет образования столбчатых и игольчатых кристаллов первого и второго типов силикатов калия различного состава, которые образуют пространственную сетку.

3.3.2 Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного NaOH

В подразделе представлены результаты исследований микроструктуры облицовочного материала, модифицированного NaOH.

Для исследования микроструктуры был взят состав СТ-N-3 с содержанием гидроксида натрия 3,0%, а в пересчете без учета вода – 4,5%.

Микроструктура облицовочного материала представлена на рисунке 3.5.

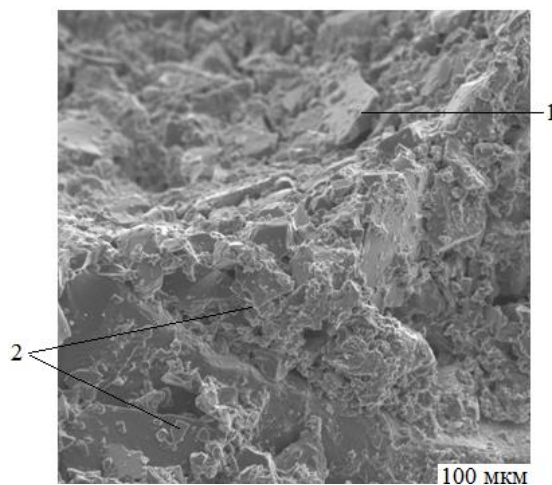


Рисунок 3.5 – Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного NaOH: 1 – механоактивированная частица стекла; 2 – пластинчатые кристаллы силиката натрия

Как видно из рисунка 3.5, микроструктура облицовочного материала представлена конгломератами частиц стекла с равномерно распределенными по всему объему пластинчатыми кристаллами силикатов натрия.

Пластинчатые кристаллы силикатов натрия растут с поверхности механоактивированных частиц стекла в межпоровом пространстве (рисунок 3.6).

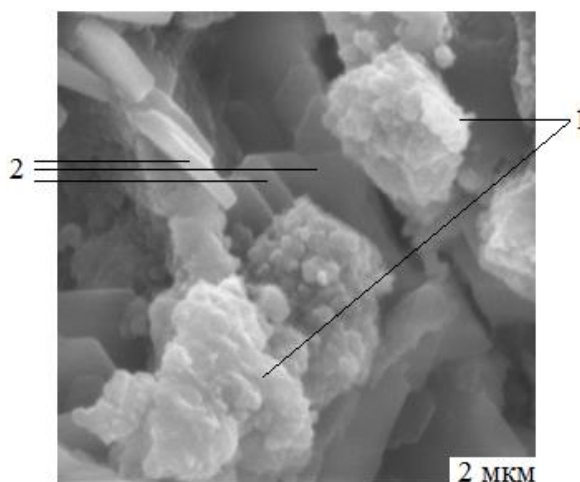


Рисунок 3.6 – Фрагмент микроструктуры облицовочного материала, модифицированного NaOH: 1 – механоактивированные частицы стекла; 2 – пластинчатые кристаллы силиката натрия

Механизм роста пластинчатых кристаллов силиката натрия, по-видимому, такой же как и образование столбчатых и игольчатых кристаллов силикатов калия.

В результате химического взаимодействия механоактивированной частицы стекла и водного раствора гидроксида натрия на поверхности частицы стекла образуется пленка геля кремневой кислоты ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) с образованием центров кристаллизации.

Исследование микроструктуры облицовочного материала после термообработки в течение 2 часов при 85°C позволило обнаружить на поверхности механоактивированной частицы стекла и «залеченные» микротрещины размером 5-10 мкм (рисунок 3.7 и 3.8).

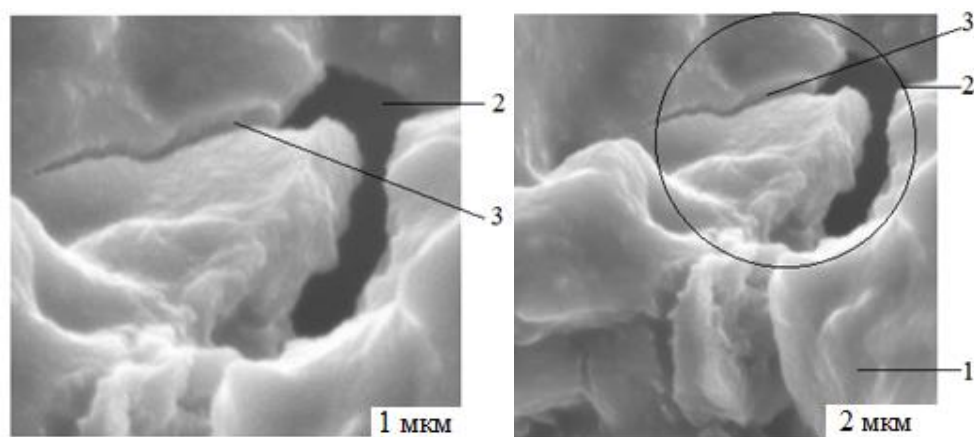


Рисунок 3.7 – Фрагмент микроструктуры облицовочного материала, модифицированного NaOH: 1 – механоактивированная частица стекла; 2 – пора в материале; 3 – «залеченная» микротрещина (~ 3 мкм)

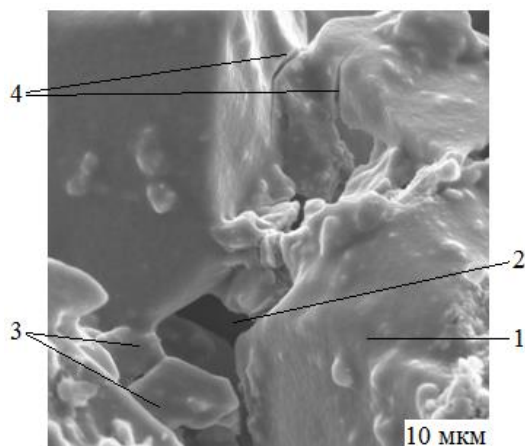


Рисунок 3.8 – Фрагмент микроструктуры облицовочного материала, модифицированного NaOH: 1 – механоактивированная частица стекла; 2 – пора; 3 – пластинчатые кристаллы силиката натрия; 4 – «залеченные» микротрещины (5-10 мкм)

Механизм «залечивания» микротрещин, по-видимому, можно объяснить релаксацией напряжений на вершине трещины за счет образования на поверхности трещины геля кремниевой кислоты.

В заключении, на основе изучения микроструктуры, можно сделать выводы, что в результате термообработки облицовочного материала

образуется прочный конгломерат механоактивированных частиц стекла, спаянными пластинчатыми кристаллами силикатов натрия.

Полученные сведения не противоречат имеющимся в научной литературе сведениям в области теории химического разрушения силикатных стекол гидроксидами щелочных металлов и согласуются с результатами исследований отечественных и зарубежных авторов [83, 102].

3.3.3 Механизм формирования макро- и микроструктуры облицовочного материала на основе стеклобоя, модифицированного гидроксидами Na и K

В данном подразделе представлен основанный на экспериментальных исследованиях механизм формирования макро- и микроструктуры облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами натрия и калия.

В связи с тем, что как в отечественной, так и зарубежной литературе не объяснены явления большей активности NaOH, чем KOH на процессы взаимодействия (разрушения) стекла, полученные экспериментальные исследования по взаимодействию механоактивированного стекла с KOH и NaOH позволяют объяснить данные явления.

При взаимодействии механоактивированного боя стекла с KOH образуются игольчатые и столбчатые кристаллы силикатов калия, которые растут с поверхности зерен стекла. Расположение столбчатых и игольчатых кристаллов можно условно назвать близким к перпендикулярному к поверхности частицы в точке роста кристалла. Таким образом, площадь, с которой начинается рост кристалла, намного меньше, чем площадь всего столбчатого или игольчатого кристалла.

Можно предположить, что наибольшее разрушение стекла или взаимодействия геля кремниевой кислоты ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) происходит по

площади роста игольчатых и столбчатых кристаллов силикатов калия в соответствии с первым и вторым законом Фика.

Следует отметить причину, по которой не было достигнуто консенсуса по вопросам более активного воздействия на процессы разрушения NaOH, чем KOH. Подавляющее количество исследований проводилось на стеклостружке со значительным размером зерен (1000 мкм и более) или на листовых стеклах. Не учитывая фактор механоактивации частиц стекла. Практически отсутствуют сведения по взаимодействию тонкоизмельченного стекла (10-50 мкм) с NaOH и KOH. Не учитывали фактор интенсивного усреднения механоактивированных частиц стекла с водным раствором гидроксидом щелочных металлов с добавкой суперпластификатора, что приводило к эффекту синергизма. В результате усреднения смеси лимитирующая стадия взаимодействия щелочей со стеклом смещалась из диффузионной области в кинетическую, что существенно ускоряло процесс разрушения стекла и роста кристаллов. Сравнивая площади контакта растущих кристаллов силикатов калия и силикатов натрия можно заключить, эффективная площадь контакта силикатов натрия на поверхности активированной частицы стекла на порядок больше, чем площадь контакта игольчатых и столбчатых кристаллов силиката калия. Таким образом за одинаковые промежутки времени интенсивность разрушения стекла при взаимодействии с NaOH существенно выше, чем при взаимодействии стекла с гидроксидом калия.

Таким образом, предложен механизм разрушения стекол щелочами, объясняющий более активное воздействие NaOH по сравнению с KOH (рисунок 3.9).

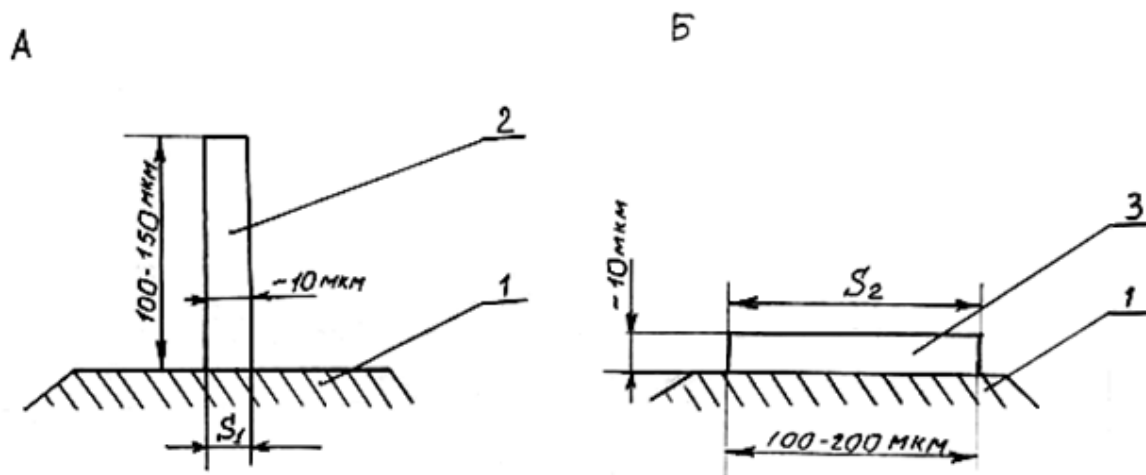


Рисунок 3.9 – Площадь контакта кристалла с механоактивированной частицей стекла: А – при модификации механоактивированного боя стекла КОН; Б – при модификации механоактивированного боя стекла NaOH; 1 – частица стекла; 2 – силикат калия; 3 – силикат натрия

Механизм формирования структуры облицовочного материала представлен на рисунке 3.10.

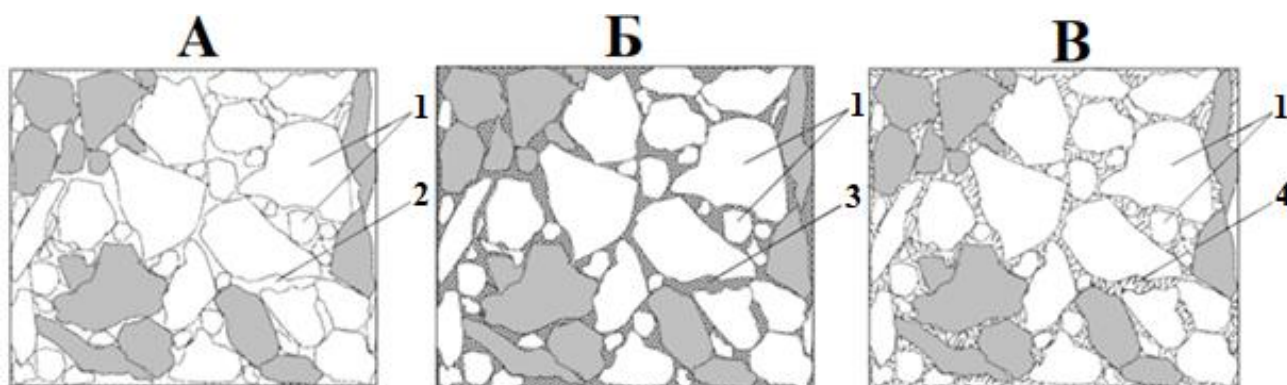


Рисунок 3.10 – Механизм формирования структуры:

А- смесь механоактивированных частиц стекла с водным раствором щелочей; Б - образование зародышей кристаллизации в межпоровом пространстве; В - рост кристаллов в межпоровом пространстве; 1 – частицы стекла; 2 – водный раствор ROH; 3 – зародыши кристаллизации силикатов Na и K; 4 – столбчатые, игольчатые и пластинчатые кристаллы силикатов

Механизм условно разбит на три стадии. На стадии А происходит усреднение компонентов; на стадии Б – взаимодействие щелочей с механоактивированными частицами стекла с образованием центров кристаллизации в условиях интенсивного перемешивания и повышенных температур; В – рост кристаллов с упрочнением каркаса облицовочного материала.

Образцы на основе кобальтового сортового, бесцветного тарного, зеленого тарного и листового стекол представлены на рисунке 3.11.

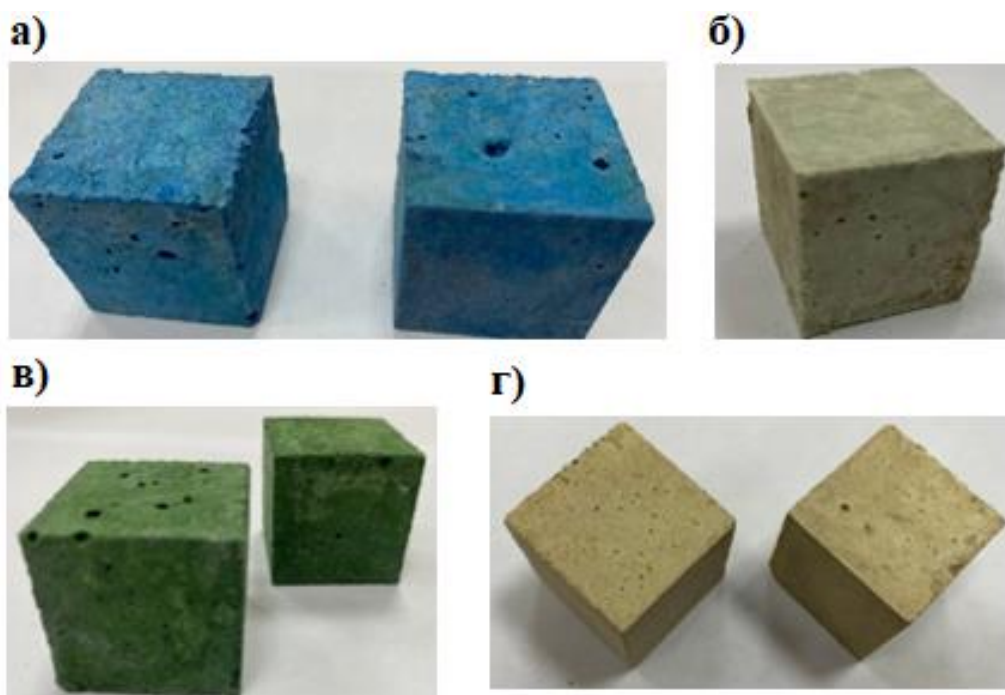


Рисунок 3.11 – Образцы облицовочного материала
механоактивированного модифицированным Na и K на основе:
а) кобальтового сортового стекла; б) листового стекла; в) бесцветного
тарного стекла; г) зеленого тарного стекла

3.3.4 Исследование фазового состава облицовочного материала

В данном разделе представлены результаты исследований фазового состава облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами натрия и калия.

Порошковая рентгеновская дифрактограмма исходного механоактивированного стеклобоя на основе листового стекла представлена на рисунке 3.12.

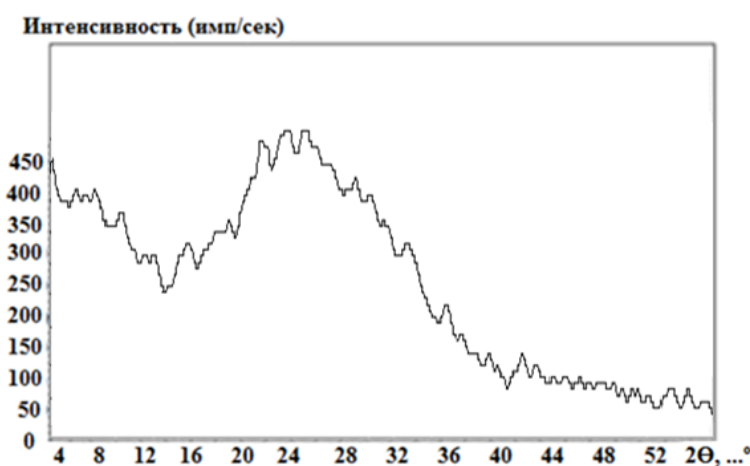


Рисунок 3.12 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма исходного механоактивированного стеклобоя

Как видно из рисунка 3.12 механоактивированное листовое стекло является рентгеноаморфным.

На основе механоактивированного листового стекла были приготовлены и исследованы составы СТ-К-4 и СТ-Н-4.

Фазовый состав облицовочного материала состава СТ-К-4 на основе механоактивированного листового стекла, модифицированного КОН, представлен на рисунке 3.13.

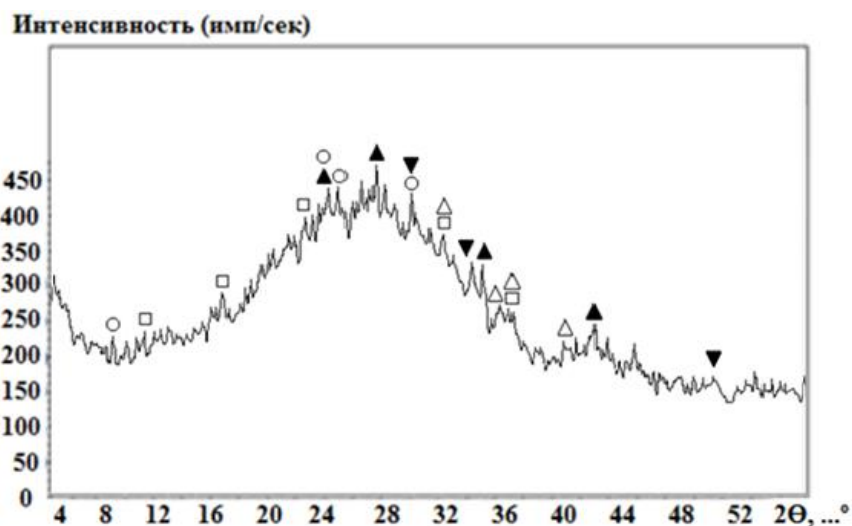


Рисунок 3.13 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма облицовочного материала на основе механоактивированного листового стекла, модифицированного КОН: Δ – $K_6Si_2O_7$; $\blacktriangledown$ – K_4SiO_4 ; $\square$ – $K_4Si_8O_{18}$; $\circ$ – $K_2Si_2O_5$; $\blacktriangle$ – K_2SiO_3

Как видно из рисунка 3.13 в составе облицовочного материала, модифицированного КОН, присутствует широкая группа силикатов калия. Полученные экспериментальные данные также подтверждены модельными экспериментами при полном растворении механоактивированных стеклопорошков в водном растворе КОН и данными энергодисперсионных спектров (Приложение Л). Данные силикаты образуют столбчатые и игольчатые кристаллы. Дифракционные характеристики силикатов калия представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Дифракционные характеристики силикатов калия

Химическое соединение	Дифракционная характеристика (d., Å)		
	Очень сильное отражение	Сильное отражение	Среднее отражение
$K_2Si_2O_5$	3,81 2,95	9,0 3,94 3,04	2,88 2,43
K_2SiO_3	2,75 2,65	3,21 3,17 2,72 2,03	2,24 2,16 1,92
K_4SiO_4	2,93 2,79 2,37	2,86	2,84
$K_4Si_8O_{18}$	5,71 4,54 2,47	4,18 3,11	7,92 2,87 2,46
$K_6Si_2O_7$	2,81	2,56 2,58	2,31

Фазовый состав облицовочного материала состава СТ-N-4 представлен на рисунке 3.14.

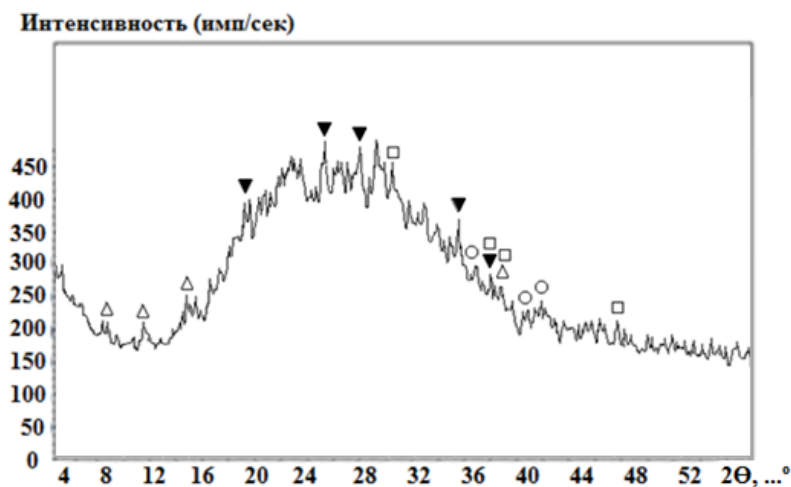


Рисунок 3.14 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма облицовочного материала на основе механоактивированного листового стекла, модифицированного NaOH: $\square$ – Na_2SiO_3 ; Δ – $\text{Na}_6\text{Si}_{40}\text{O}_{83}$; $\circ$ – Na_4SiO_4 ; $\blacktriangledown$ – $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$

Как видно из рисунка 3.14, фазовый состав представлен различными силикатами натрия. Полученные экспериментальные данные также подтверждены модельными экспериментами при полном растворении механоактивированных стеклопорошков в водном растворе гидроксида натрия и данными энергодисперсионных спектров (см. Приложение)/ Данные силикаты образуются в виде пластинчатых кристаллов.

Дифракционные характеристики силикатов натрия представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Дифракционные характеристики силикатов натрия

Химическое соединение	Дифракционная характеристика (d., Å)			
	Очень сильное отражение		Сильное отражение	Среднее отражение
Na_2SiO_3	3,04	3,01	2,40 2,55	1,88 2,57 5,2
$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	3,87	3,47	4,96	2,47
Na_4SiO_4	2,27		2,31 2,57	4,86 2,66 2,57
$\text{Na}_6\text{Si}_{40}\text{O}_{83}$	11,12		10,0 9,74 8,98	7,43

3.3.5 Влияние времени помола и термообработки на прочностные характеристики облицовочного материала

В данном подразделе представлены результаты исследований влияния времени помола и термообработки на прочностные характеристики облицовочного материала.

Для исследования влияния термической обработки на прочностные характеристики облицовочного материала готовили партию образцов составов СТ-N-4 и СТ-K-4. В качестве основного компонента использовали бой тарного коричневого стекла. Образцы загружали в сушильный шкаф и термообрабатывали при 50°C, 100°C, 150°C, 200°C и 250°C. При достижении определенной температуры, например 50°C, из сушильного шкафа извлекали образцы. После остывания на воздухе образцы испытывали на лабораторном прессе. Прочность на сжатие рассчитывали, как среднее пяти измерений. Результаты исследований представлены на рисунке 3.15. Первоначальная прочность на сжатие состава СТ-N-4 составляла 23,8 МПа, а при достижении 50°C снижалась до 20,1 МПа. При достижении 100°C прочность на сжатие снизилось незначительно и составляла 19,6 МПа. Однако, при достижении 150°C прочность на сжатие резко снижалась до 11,9 МПа. С увеличением температуры до 200°C прочность на сжатие возрастала до 16,5 МПа. При достижении 250°C прочность незначительно возрастала до 17,2 МПа. Аналогичная зависимость наблюдается при термической обработке состава СТ-K-4. Первоначальная прочность на сжатие составляла 25,8 МПа. При 50°C прочность на сжатие снижалась до 23,3 МПа. В районе 100°C прочность сцепления снизилась до 21,8 МПа. Минимальная прочность на сжатие наблюдалась при 150°C и составляла 14,6 МПа. С увеличением температуры до 200°C прочность на сжатие возросла до 15,8 МПа, а при 250°C прочность возросла 16,8 МПа. Снижение прочности на сжатие облицовочного материала при достижении 150°C связано с процессами дегидратации

гидросиликатов. Это подтверждено сведениями дифференциально-термического анализа, результаты которого представлены в соответствующем разделе диссертации. Повышение прочности на сжатие облицовочного материала при 200°C и 250°C связано с процессами образования силикатов щелочных металлов из гидросиликатов, сопровождающиеся, по-видимому, с процессами кристаллизации и рекристаллизации. Образование в межпоровом пространстве кристаллов силикатов натрия и калия приводит к увеличению общего количества столбчатых игольчатых и пластинчатых кристаллов к уже имеющимся кристаллам, образовавшимся при модифицировании стекла. Это приводит к росту прочности на сжатие.

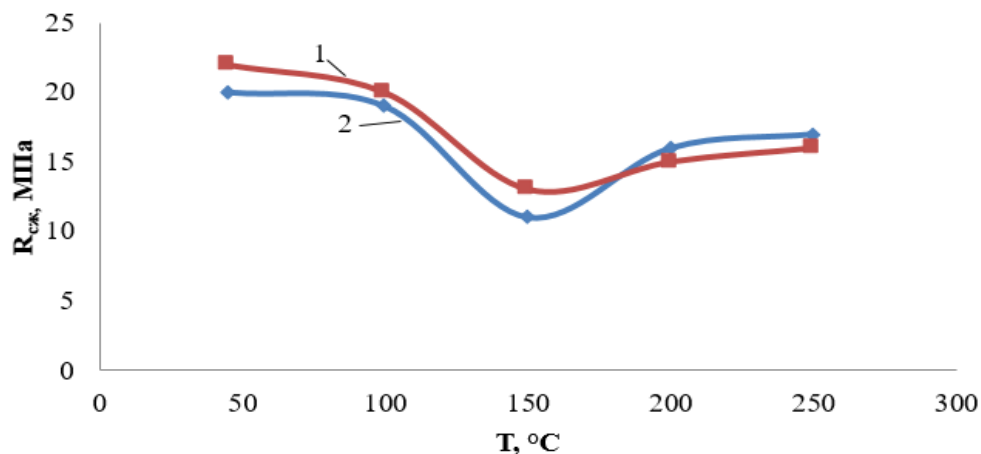


Рисунок 3.15 – Влияние термообработки на прочность облицовочного материала: 1 – модифицированного КОН; 2 – модифицированного NaOH

Исследование влияния времени помола на прочность облицовочного материала исследовали на составах СТ-N-4 и СТ-K-4. В качестве основного компонента использовали бой тарного коричневого стекла. Бой стекла мололи в шаровой фарфоровой мельнице с уролитовыми шарами в течение 1 часа, 2 часов, 4 часов и 6 часов. Четыре партии тонкодисперсного стеклопорошка подвергали модифицированию гидроксидами натрия и калия. Технологические операции приготовления составов СТ-N-4 и СТ-K-4 представлены на рисунке 3.16.

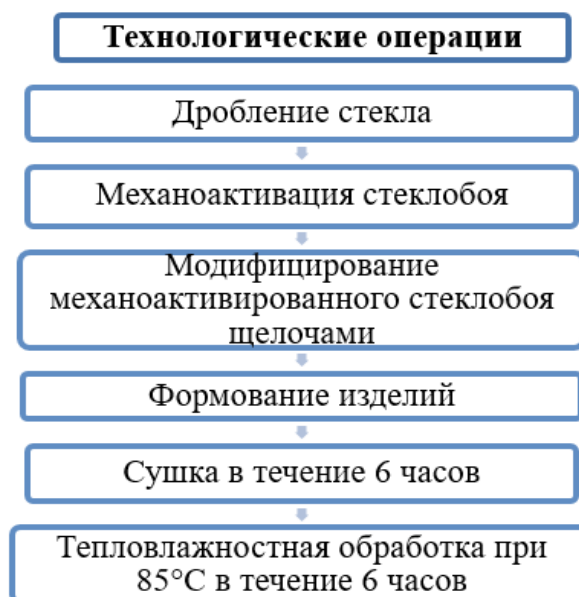


Рисунок 3.16 – Технологические операции приготовления составов СТ-N-4 и СТ-K-4

После тепловлажностной обработки при 85°C образцы охлаждали на воздухе и испытывали на прочность на сжатие. Результаты испытаний представлены на рисунке 3.17.

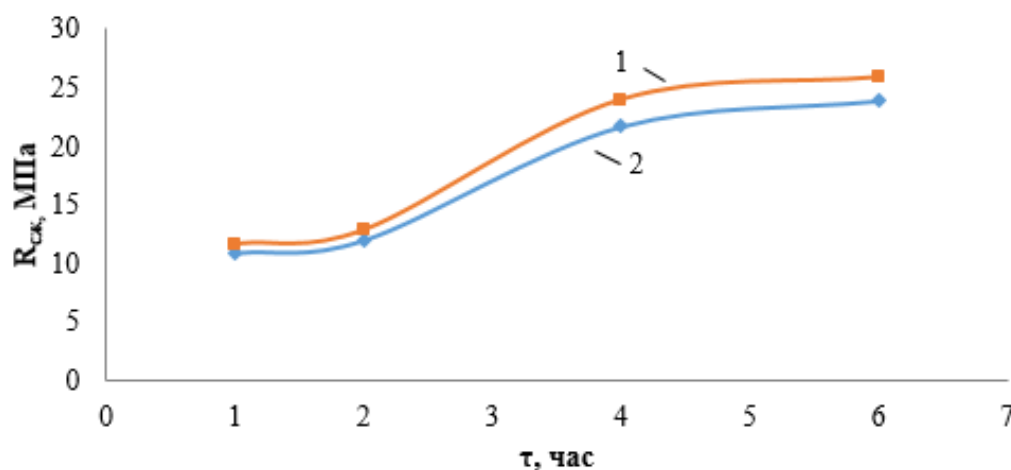


Рисунок 3.17 – Влияние времени помола на прочность облицовочного материала: 1 – модифицированного KOH; 2 – модифицированного NaOH

Как видно из рисунка 3.17 при времени помола 1 час и 2 часа прочность на сжатие растет незначительно, как для состава СТ-N-4, так и для состава СТ-K-4. После 1 часа помола прочность состава СТ-N-4 составляла

10,8 МПа, а состава СТ-К-4 -11,6 МПа. После 2 часов помола прочность состава СТ-N-4 возрастала до 11,9 МПа, а состава СТ-К-4- до 12,8 МПа. С увеличением времени помола до 4 часов прочность состава СТ-N-4 резко возрастала до 21,6 МПа, а состава СТ-К-4- до 23,9 МПа. При достижении времени помола до 6 часов прочность состава СТ-N-4 составляла 23,8 МПа, а состава СТ-К-4 25,8 МПа (рисунок 3.16).

Увеличение прочности на сжатие с увеличением времени помола с 1 часа до 6 часов связано с механоактивацией частиц размером 10-50 мкм с существенным увеличением дефектности структуры, что приводит к увеличению поверхностной и внутренней энергии. Увеличение дефектности структуры механоактивированных частиц стекла приводит к смещению лимитирующей стадии из диффузионной области в кинетическую. В условиях интенсивного усреднения компонентов и существенного увеличения скорости модифицирования частиц стекла щелочами в условиях повышенных температур резко возрастает количество центров кристаллизации силикатов калия и натрия и скорость роста кристаллов в межпоровом пространстве. Столбчатые, игольчатые и пластинчатые кристаллы силикатов щелочных металлов образуют пространственный каркас в межпоровом пространстве и упрочняют облицовочный материал.

Как видно из рисунка 3.17 состав СТ-К-4 имеет прочность на сжатие несколько выше, чем облицовочный материал состава СТ-N-4. Это связано по-видимому с тем, что в облицовочном материале состава СТ-К-4 образуются кристаллы «волокнуистого» типа (игольчатые и столбчатые), которые в большей степени упрочняют пространственный каркас облицовочного материала, чем пластинчатые кристаллы в облицовочном материале состава СТ-N-4.

3.3.6 Исследование процессов дегидратации облицовочного материала

В данном разделе представлены результаты исследований дегидратации облицовочного материала состава СТ-К-4 на основе механоактивированного стеклобоя коричневого тарного стекла, модифицированного гидроксидом калия.

Результаты дифференциально-термического анализа облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидом калия, состава СТ-К-4 представлены на рисунке 3.18.

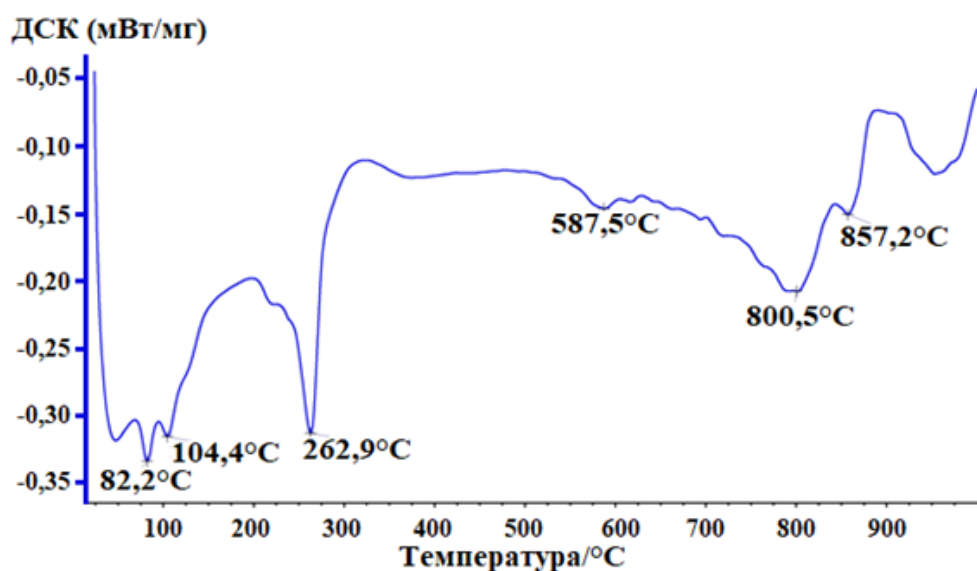


Рисунок 3.18 – Термограмма облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидом натрия при скорости нагрева 5 град/мин

Как видно из рисунка 3.18 в низкотемпературной области имеется два ярко выраженных эндотермических эффекта при 82,2°C и 262,9°C и слабый эндотермический эффект при 104,4°C. В высокотемпературной области имеется три слабых эндотермических эффекта при 587,5°C, 800,5°C и 857,2°C. Эндотермические эффекты в низкотемпературной области обусловлены процессом дегидратации гидросиликатов и геля кремниевых

кислот. Эндотермические эффекты в высокотемпературной области обусловлены структурными изменениями в стекле. Так эндотермический эффект при $587,5^{\circ}\text{C}$ обусловлен переходом стекла из хрупкого состояния в пиропластическое (температур T_g). Эндотермические эффекты при $800,5^{\circ}\text{C}$ и $857,2^{\circ}\text{C}$ связаны со структурными изменениями в стекле, обусловленными существенным снижением вязкости и переходом стекла из пиропластического состояния в вязкотекучее.

Также было исследовано влияние скорости нагрева на смещение эндотермических эффектов в область высоких температур. Результаты дифференциально-термического анализа при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ представлены на рисунке 3.19.

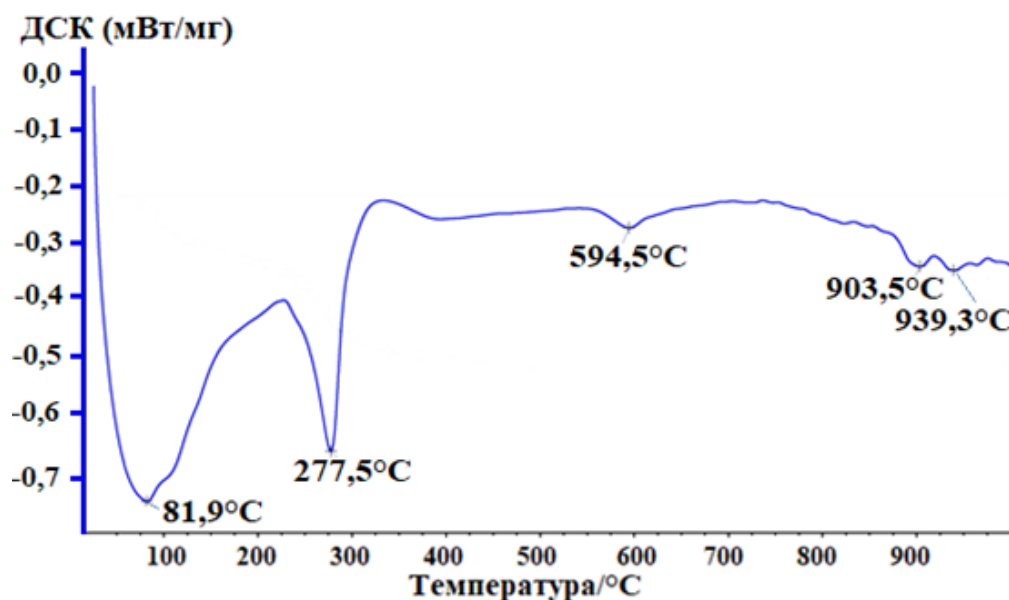


Рисунок 3.19 – Термограмма облицовочный материал на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидом натрия при нагреве со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Как видно из рисунка 3.19 в низкотемпературной области имеется два ярко выраженных эндотермических эффекта при $81,9^{\circ}\text{C}$ и $277,5^{\circ}\text{C}$, связанных с дегидратацией гидросиликатов и геля кремниевых кислот. Также в высокотемпературной области были эндотермические эффекты при $594,5^{\circ}\text{C}$, $903,5^{\circ}\text{C}$ и $939,3^{\circ}\text{C}$. Эндотермический эффект при $594,5^{\circ}\text{C}$ связан с переходом

стекла из хрупкого состояния в пиропластическое. Эндотермические эффекты при 903,5°C и 939,3°C связаны с процессами релаксации стекла и его структурными изменениями при понижении вязкости.

В результате процессов дегидратации гидросиликатов и кремниевых кислот происходит потеря массы (рисунок 3.20).

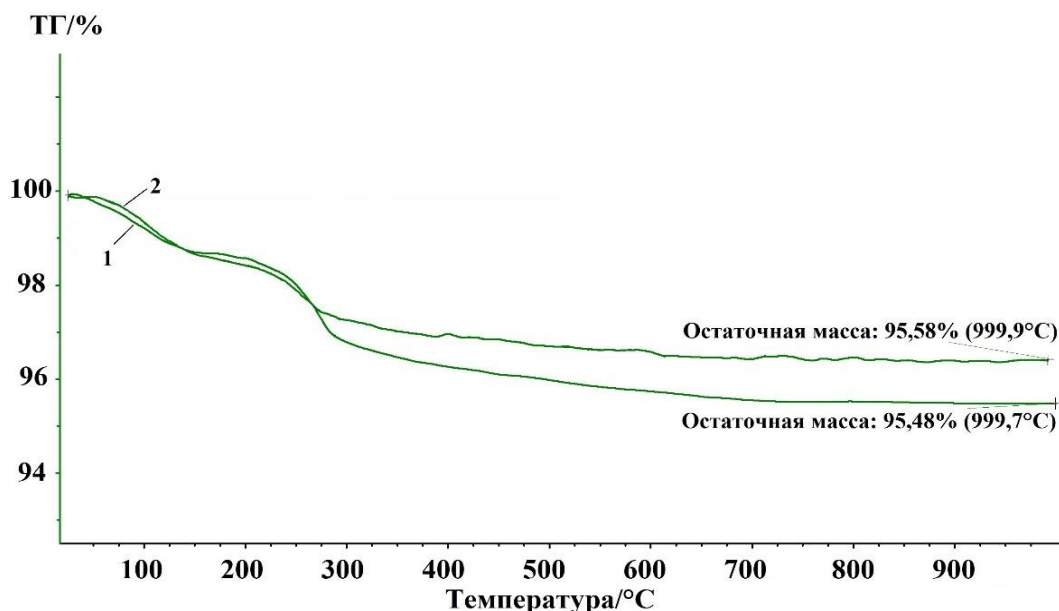


Рисунок 3.20 – Потеря массы состава СТ-К-4: 1 - при скорости нагрева 5 град/мин; 2 - при скорости нагрева 10 град/мин

Как видно из рисунка 3.20 потеря массы составляет 95,48% и 95,58%. Наиболее интенсивная потеря массы наблюдается в интервале температур 200-300°C. При 300°C потеря массы достигает 3,5% а вся потеря массы при нагреве до 1000°C составляет 4,5%. Как известно, состав и строение жидкого стекла практически идентичен образовавшимся гелям при модификации стекла щелочами [113, 116].

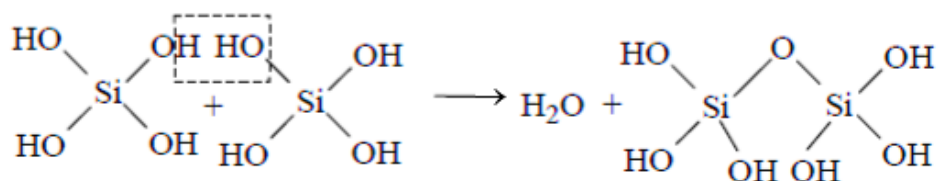
С целью объяснения эффекта потери массы облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя исследовали кинетику дегидратации натриевого жидкого стекла с силикатным модулем 2.7. Результаты исследований ДТА показали, что при скорости нагрева 10 °C/мин вся химически связанная вода удалялась при 355-380°C, а при скорости нагрева 5 °C/мин – при 210-250°C. Полученные данные согласуются с

результатами дегидратации облицовочного материала (рисунок 3.20).

В настоящее время нет единого объяснения процессам и продуктам взаимодействия при гидролизе в растворах щелочных силикатов. По мнению авторов [112] силикат натрия Na_2SiO_3 с константами диссоциации $K_1=1,3 \cdot 10^{-10}$ и $K_2=1,6 \cdot 10^{-12}$ при гидролизе образует HSiO_3^+ и гидратные группы OH^- . Однако авторы [113] предположили и теоретически обосновали, что в растворах щелочных силикатов пространственно-энергетически более выгодна структура молекул не в форме Na_2SiO_3 а в форме $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$.

В связи с этим формула натриевого жидкого стекла может иметь формулу $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

По мнению авторов [116], механизм взаимодействия жидкого стекла и стеклобоя недостаточно изучен. Так, процесс растворения кремнезёма в водной среде сопровождается гидролизом силоксальных связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с образованием силональных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ с образованием в конечном итоге метакремниевой (H_2SiO_3) и ортокремниевой кислот ($\text{Si}(\text{OH})_4$), которые переходят в раствор. Цепная конденсация ортокремниевой кислоты приводит к образованию больших молекул различных по составу и строению поликремниевых кислот общей формулой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (где $x>1$). Поликонденсация протекает по механизму:



Научной школой Гороховского А.В. предложен иной механизм взаимодействия частиц стекла в щелочном растворе. При модифицировании ультрадисперсных частиц стекла гидроксидом натрия образуются силональные группы, которые обладают амфотерными свойствами. В результате гидролиза поверхности частиц стекла происходит интенсивный распад до размера наночастиц с образованием коллоидного раствора, в

который переходят оксиды кальция и магния. Оксиды кальция и магния выступают в качестве отвердителей щелочесиликатного коллоида [114, 115].

Таким образом можно утверждать, что до настоящего времени нет единого мнения в области образования конечных продуктов при взаимодействии частиц стекол со щелочами. Однако остается фактом, что в результате взаимодействия щелочного раствора со стеклом образуется целый ряд различных по составу и строению гидросиликатов. Этим может быть объяснен достаточно широкий температурно-временной интервал дегидратации как облицовочного материала, модифицированного щелочами, так и жидкого натриевого стекла.

Проведенные исследования подтвердили, что наиболее интенсивная дегидратация облицовочного материала наблюдается в интервале 100-300°C. В аналогичном интервале температур наблюдается дегидратация жидкого натриевого стекла.

3.3.7 Огневая полировка облицовочного материала

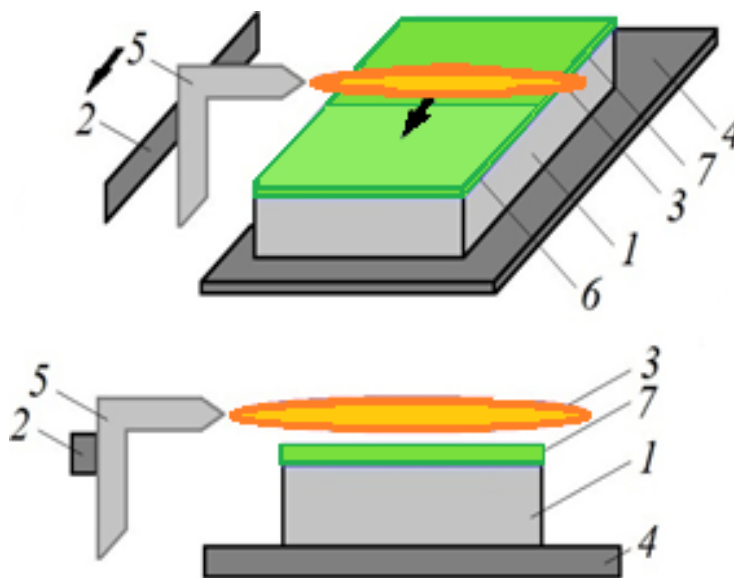
В разделе представлены результаты исследований по огневой полировке облицовочного материала.

Рассмотрены вопросы термического модифицирования облицовочных материалов методом огневой полировки. Огневая полировка лицевой поверхности облицовочных и отделочных строительных материалов производится с целью повышения их эстетико-потребительских свойств. Для огневой полировки использовали облицовочный материал на основе механоактивированного синего: тарного стекла (СТСТ-N-3,5) и сортового стекла (СТСС-N-3,5), модифицированного гидроксидом натрия (3,5%). Химический состав синих кобальтовых стекол представлен в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Химический состав синих кобальтовых стекол

Вид стекла	Массовое содержание компонентов, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F	TiO ₂	SO ₃	B ₂ O ₃
Тарное синее, окрашенное кобальтом*	67,7	2,2	8,7	2,2	0,3	16,6	2,1	-	0,031	0,115	-
Сортовое синие, окрашенное кобальтом**	68,1	6,3	7,3	2,0	0,1	14,5	1,5	-	-	0,2	-
* Содержание CoO в синем тарном стекле 0,05%											
** Содержание CoO в сортовом синем стекле 0,03%											

Для модифицирования был использован электродуговой плазмотрон «Горыныч». Среднемассовая температура плазменной струи составляла 6000°С. Огневую полировку проводили на специальном стенде при скоростях перемещения плазменной струи 5, 10 и 15 мм/с (рисунок 3.21).

**Рисунок 3.21** – Схема огневой полировки облицовочного материала:

1 - образец для огневой полировки; 2 - движущаяся кронштейн с плазмотроном «Горыныч»; 3 - струя плазмы с температурой 6000°С; 4 - огнеупорная платформа для установки образца; 5 - плазмотрон «Горыныч»; 6 - неоплавленная лицевая поверхность; 7 - огненнополированная поверхность

После огневой полировки определяли прочность сцепления оплавленного слоя с основой методом отрыва. Установили, что с

увеличением скорости огневой полировки с 5 до 15 мм/с толщина оплавленного слоя уменьшается с 700 мкм до 150 мкм, а прочность сцепления возрастает с 1,8 МПа до 5,2 МПа (рисунок 3.22).

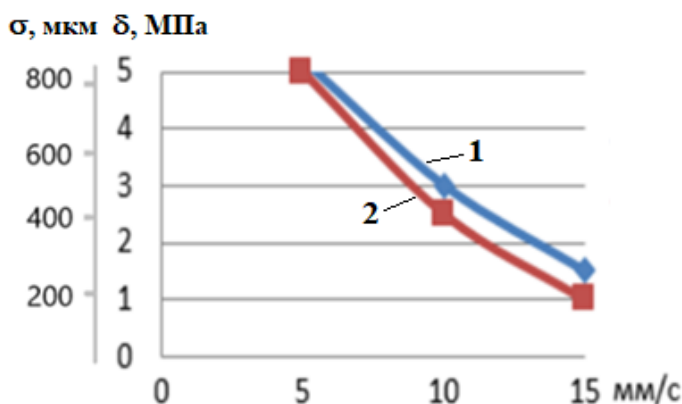
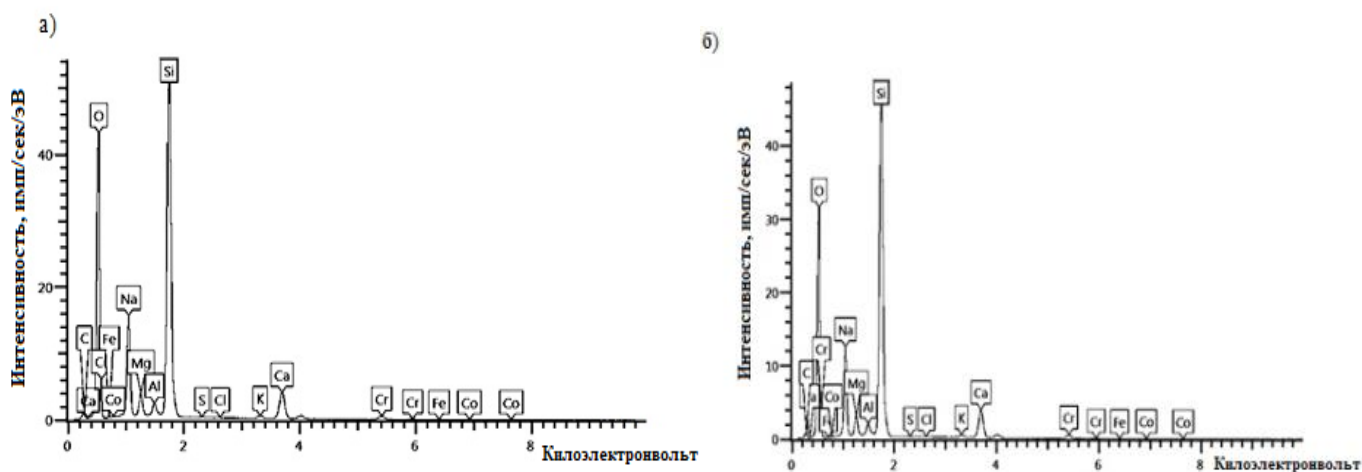


Рисунок 3.22 – Влияние скорости огневой полировки плазменной струи на прочность сцепления и толщину огненнополированной поверхности: 1 - прочность сцепления огненнополированной поверхности с основной облицовочного материала, МПа; 2 – толщина огненнополированной поверхности, мкм.

В процессе огневой полировки лицевая поверхность разогревается до 2000°С. В результате высокотемпературного воздействия, происходило обогащение поверхностного лицевого слоя оксидами кремния, алюминия и кальция, и обеднение щелочноземельными оксидами. Энергодисперсионные спектры облицовочного материала до и после огневой полировки обработанной при 10 мм/с представлены на рисунке 3.23.



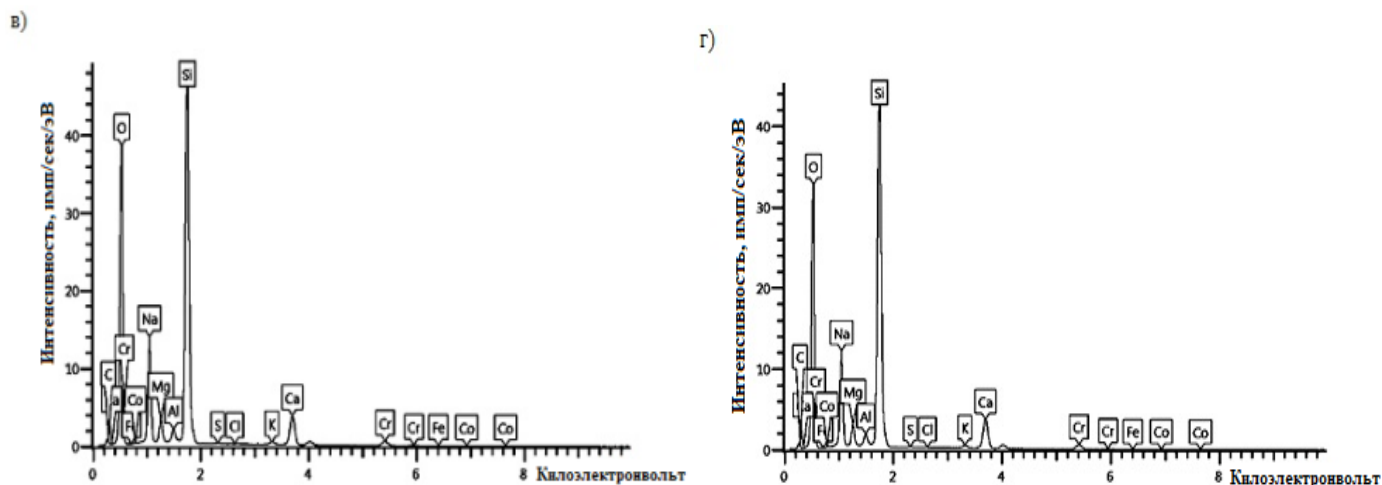


Рисунок 3.23 – Энергодисперсионные спектры стеклопорошков: *а, б* – на основе синего тарного стекла до и после плазменного напыления соответственно; *в, г* – на основе синего сортового стекла до и после плазменного напыления соответственно; массовое содержание состава стеклопорошков, %:

а – 47,85 O; 32,2 Si; 9,8 Na; 5,8 Ca; 1,2 Mg; 1,2 Al; 1,5 K; 0,1 Fe; 0,3 S; 0,05 Co;

б – 45,26 O; 34,4 Si; 9,3 Na; 6,6 Ca; 1,4 Mg; 1,4 Al; 1,4 K; 0,1 S; 0,04 Co; 0,1 Fe;

в – 46,97 O; 28,2 Si; 9,8 Na; 6,0 Ca; 3,0 C; 1,2 Mg; 3,4 Al; 1,2 K; 0,03 Co; 0,1 S; 0,1 Fe;

г – 46,0 O; 31,58 Si; 9,4 Na; 6,6 Ca; 1,2 Mg; 3,8 Al; 1,1 K; 0,3 S; 0,1 Fe; 0,02 Co.

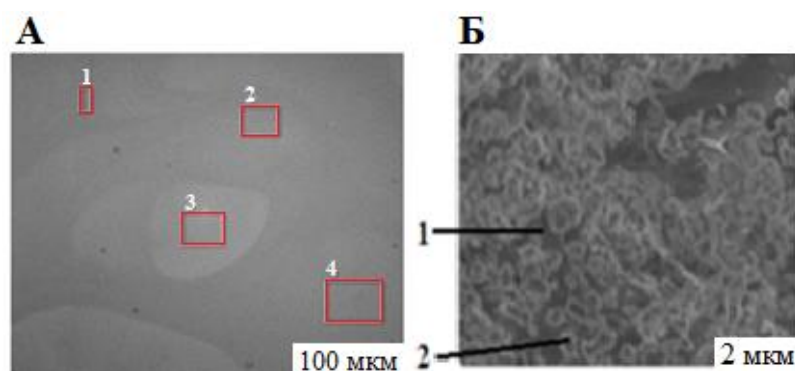


Рисунок 3.24 – А: Зоны микроликваций в поверхностном слое, обработанной при скорости 10 мм/с; Б: Зоны микроликваций на лицевой поверхности композита после огневой полировки поверхности композита: 1 – матричное стекло; 2 – области, обогащенные оксидом кремния

Установлено, что при огневой полировке в поверхностном слое происходит образование микроликваций с образованием областей с повышенным содержанием оксида кремния (рисунок 3.24).

Содержание отдельных элементов в отдельных зонах микроликваций представлен в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Содержание отдельных элементов в микроликвациях огненнополированной поверхности облицовочного материала без учета кислорода

Участок композита	Массовое содержание, масс.%					
	Si	Na	Ca	Al	Fe	K
1	91,28	3,73	2,25	1,66	0,07	0,91
2	74,19	11,30	8,24	2,09	0,30	1,90
3	67,51	13,29	12,53	1,78	0,51	1,73
4	79,44	12,11	5,72	1,95	0,19	1,56

За счет повышения содержания оксидов кремния, алюминия и кальция в огненнополированной лицевой поверхности облицовочного материала повышались такие эксплуатационные показатели, как твердость, водостойкость, кислотостойкость и щелочестойкость (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Показатели качества огненно-полированного облицовочного материала

Наименование	Водостойкость		Кислотостойкость, %		Щелочестойкость, %		Твердость по Виккерсу, HV	
	До огневой полировки	После огневой полировки	До огневой полировки	После огневой полировки	До огневой полировки	После огневой полировки	До огневой полировки	После огневой полировки
СТСТ-N-2	4/98	3/98	98,0	98,4	96,9	97,3	478	528
СТСС-N-2	4/98	3/98	98,2	98,8	97,1	97,5	489	539

Результаты испытаний на твердость по Виккерсу представлены на рисунке 3.25. Огненнополированная лицевая поверхность облицовочного

материала как на основе кобальтовых стекол, так и цветных тарных представлены на рисунке 3.26.

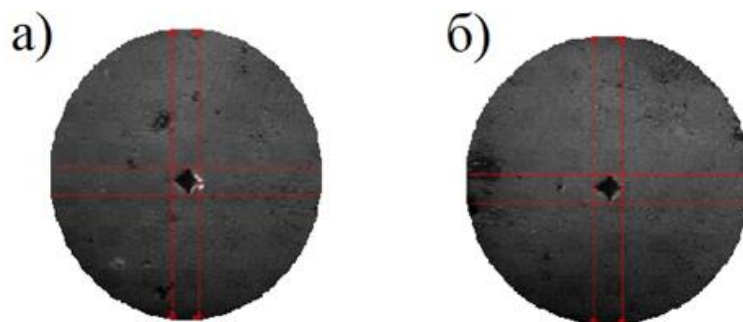


Рисунок 3.25 – Результаты испытания на микротвердость композита СТСТ-N-2: а) до огневой полировки; б) после огневой полировки

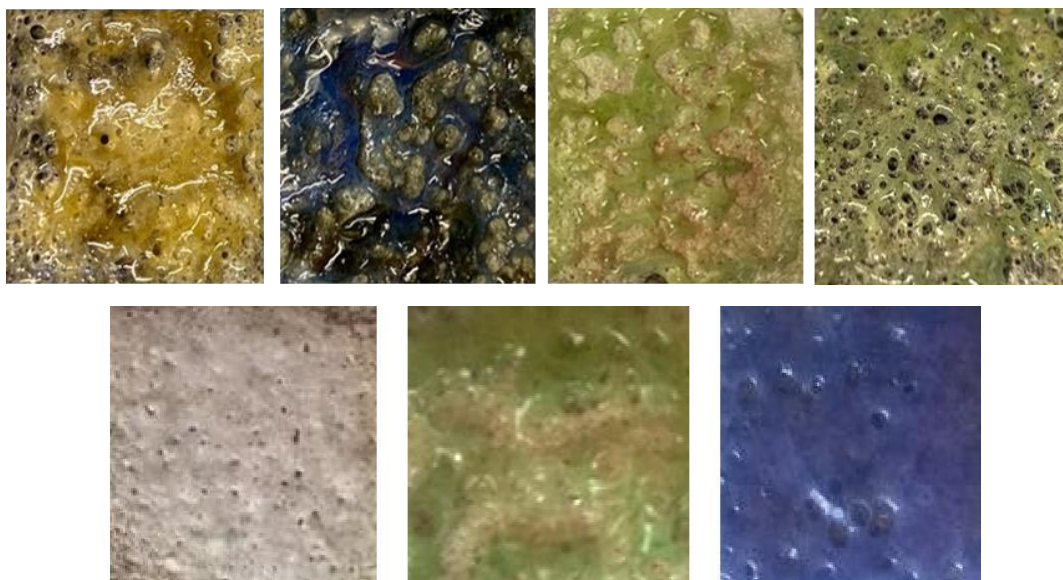


Рисунок 3.26 – Огневая полировка образцов с коричневым, зеленым и синим стеклобоям

При плазменной обработке гранулированного стеклобоя фракций 0,08-1,25 мм образуются стекломикрошарики, которые предложено использовать для декоративной отделки облицовочных материалов по технологии плазменного напыления на огненнополированную лицевую поверхность. Гранулометрический состав стекломикрошариков из боя стекол представлен на рисунке 3.27.

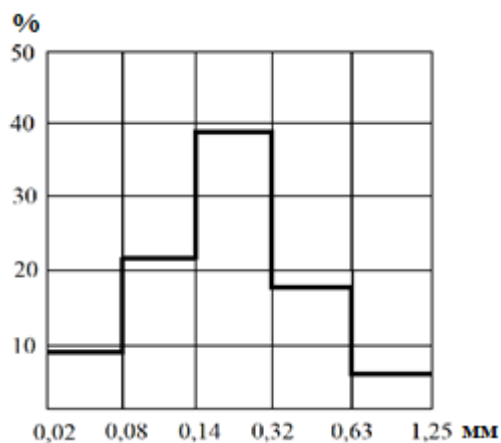


Рисунок 3.27 – Гранулометрический состав стекломикрошариков

На гранулометрический состав стекломикрошариков оказывают влияние расход плазмообразующего газа и мощность работы плазмотрона (рисунок 3.28).

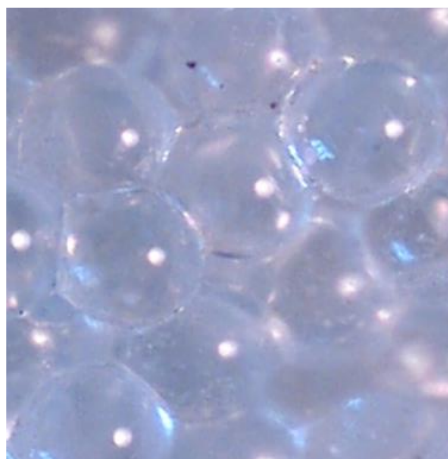


Рисунок 3.28 – Микрофотография синтезированных стекломикрошариков (увеличение X20)

Стекломикрошарики, полученные методом плазменной обработки, рекомендуется использовать для декорирования облицовочных строительных материалов по типу отделочного материала Байрамикс.

3.4 Выводы

1. На основе изучения объективной взаимосвязи между исходными материалами, техническими решениями производства и свойствами конечного продукта разработаны научно-технологические решения получения облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидом натрия и калия. Дополнены теоретические представления о процессах структурообразования при взаимодействии щелочного композита со стеклом с образованием кристаллической фазы.

2. Установлено, что в процессе модифицирования механоактивированного стекла гидроксидом натрия при совместном мокром усреднении в условиях повышенных температур и последующего твердения в межпоровом пространстве облицовочного материала образуются пластинчатые кристаллы силикатов натрия состава Na_2SiO_3 , $\text{Na}_6\text{Si}_{40}\text{O}_{83}$, Na_4SiO_4 и $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, а в процессе модифицирования механоактивированного стекла гидроксидом калия при совместном мокром усреднении в условиях повышенных температур и последующего твердения в межпоровом пространстве облицовочного материала образуются игольчатые и столбчатые кристаллы силикатов калия состава K_2SiO_3 ; $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$; K_2SiO_4 ; $\text{K}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}$.

3. Предложен механизм формирования структуры облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидами калия и натрия заключающийся в интенсификации процесса взаимодействия щелочи с частицами стекла за счет смещения лимитирующей стадии из диффузионной области в кинетическую в результате интенсивного перемешивания исходных компонентов в условиях повышенных температур, что приводит образованию центров кристаллизации и росту кристаллов в межпоровом пространстве в результате твердения. Установлены закономерности структурообразования разработанных составов облицовочных материалов, заключающиеся в образовании столбчатых и

игольчатых кристаллов, причем столбчатые кристаллы первого типа растут с поверхности механоактивированных частиц стекла до размеров 50-120 мкм в межпоровом пространстве и образуют прочный каркас в материале, а столбчатые кристаллы второго типа размером 2-5 мкм, так же растут с поверхности механоактивированных частиц стекла.

4. Разработаны оптимальные составы облицовочного материала на основе механоактивированного стекла, модифицированного гидроксидом калия с коэффициентом размягчения 0,89-0,91, содержащего 77,5-80,0 мас. % стеклобоя и 3,0-3,5 мас. % щелочи.

5. Разработанные и запатентованные составы и технология облицовочного материала рекомендуется к широкому промышленному внедрению на предприятиях строительной индустрии без изменения действующей технологии и с использованием только отечественного оборудования.

4 РАЗРАБОТКА ОБЛИЦОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО СТЕКЛА В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

4.1 Разработка составов вяжущих композиций с использованием механоактивированного стекла

В подразделе представлены результаты исследований влияния механоактивированного стеклобоя на прочностные характеристики вяжущих композиций.

В качестве исходного материала для выполнения экспериментального исследования использовали портландцемент производства ОАО «Серебряковцемент» марки – ЦЕМ II/A 42,5Н. Данный цемент полностью соответствовал требованиям ГОСТ 31108-2016. Химический состав цемента (таблица 4.1) был исследован рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра APL 9900 «Thermoscientific» (производство - Швейцария).

Таблица 4.1 – Оксидный химический состав портландцемента ЦЕМ
II/A 42,5Н, масс.%

SiO ₂	CaO	R ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	п.п.п.
21,29	62,44	1,21	2,09	5,72	2,83	3,37	1,05

Также был изучен минералогический состав используемого портландцемента (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Минералогический состав цемента марки – ЦЕМ II/A
42,5Н, масс.%

C ₂ S	C ₃ S	C ₄ AF	C ₃ A
17±2	60±2	13±1	7,0±1

Определены следующие показатели применяемого портландцемента (ЦЕМ II/A 42,5Н):

- тонкость помола - 300-340 м²/кг;
- нормальная густота цементного теста - 29±1,0%;
- прочность на сжатие (после 28 суток)- 54±1,5 МПа.

Для получения вяжущих композиций использовали бой узкогорлой стеклотары и листовых стекол. Химический состав стекол представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Оксидный химический состав стекол

Вид стекла	Массовое содержание компонентов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F	TiO ₂	SO ₃
Тарное коричневое	71,7	1,8	8,8	2,6	0,3	13,8	0,8	-	-	0,2
Тарное темно-зеленое	70,5	3,3	8,9	2,8	0,2	13,3	0,3	-	0,4	0,3
Листовое Стекло	72,6	1,0	9,0	3,0	0,05	14,35	-	-	-	-

В качестве пластифицирующей добавки был выбран суперпластификатор «Melflux».

Стеклобой измельчался в лабораторной щековой дробилке. Тонкодисперсные порошки получали путем помола в шаровой мельнице. Дисперсность стеклопорошков определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц «ANALYSETTE 22 NanoTecplus».

Проведенные исследования на лазерном анализаторе размеров частиц показали, что удельная поверхность тонкомолотых стеклопорошков лежит в пределах 5900-6450 см²/г.

На заключительном этапе был произведен совместный помол тонкоизмельченного стеклопорошка и портландцемента. Домалывание позволило увеличить удельную поверхность портландцемента с 3200 до 6450 см²/г.

После интенсивного перемешивания образцы формовали в виде кубиков размером $30 \times 30 \times 30$ мм ($V/C=0,23$). После твердения на воздухе в течение 24 часов, полученные кубики извлекали из форм и подвергали тепловлажностной обработке в пропарочной камере «LOIP» в течение 6 часов при температуре 85°C . А после окончания тепловлажностной обработки образцы оставляли на 24 часа, с целью удаления лишней влаги.

Затем, извлеченные образцы из пропарочной камеры подвергали измерениям линейных размеров кубиков, их объема и массы. По полученным результатам измерений рассчитывалась плотность.

Прочность на сжатие формованных кубиков производили с помощью гидравлического пресса ПМГ-100МГ4. Для испытаний одной партии брали десять образцов.

Полученные результаты обрабатывались с использованием метода математической статистики с вероятностью 0,997. Были рассчитаны такие показатели, как:

- среднеквадратическое отклонение;
- коэффициент вариации;
- точность опыта;
- ошибка измерения;
- значение генеральной средней.

Также были оценены грубые погрешности в соответствии с требованиями ГОСТ 11.002 -2021 «Прикладная статистика. Правила оценки аномальности результатов наблюдений».

Количество механоактивированного стеклопорошка в вяжущих композициях существенно влияет на плотность облицовочного материала и его прочностные характеристики. Необходимо отметить также положительное влияние суперпластификатора на повышение прочности при сжатии облицовочного материала (стеклобетона) с содержанием стеклопорошка в количестве 30 масс. %.

Результаты исследований совместного влияния суперпластификатора, количества механоактивированного стеклопорошка и его дисперсности на прочностные характеристики облицовочного материала представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Показатели качества облицовочного материала

№	Состав вяжущего, [%]		Суперпластификатор [%]	Плотность, [кг/м ³]	Удельная поверхность, [см ² /г]	Размер частиц, [мкм]	Прочность при сжатии, [МПа]
	стеклопорошок	цемент					
СТ-50-Ц-С	50	50	0,16	1905	6450	3,4	41,66
СТ-40-Ц-С	40	60	0,16	1949	5900	3,6	46,54
СТ-30-Ц-С	30	70	0,16	1976	5900	3,6	50,88
СТ-50-Ц	50	50	-	1858	6450	3,4	34,05
СТ-40-Ц	40	60	-	1883	5900	3,6	41,19
СТ-30-Ц	30	70	-	1915	5900	3,6	45,09

Как видно из результатов, представленных в таблице 4.4, при содержании в облицовочном материале 50 масс.% стеклопорошка с удельной поверхностью 6450 см²/г без пластификатора плотность составляет 1858 кг/м³, а прочность при сжатии достигает 34,05 МПа. Введение в состав суперпластификатора повышает плотность до 1905 см²/г и прочность при сжатии до 41,66 МПа.

Введение в состав бетона 40 масс.% стеклопорошка с удельной поверхностью 5900 см²/г без суперпластификатора позволяет получить облицовочный материал плотностью 1883 кг/м³ и прочность при сжатии 41,19 МПа. При введении суперпластификатора плотность возрастает до 1949 кг/м³ и прочность при сжатии возрастает до 46,54 МПа.

Результаты исследований показали, что оптимальным количеством стеклопорошка в облицовочном материале является 30 масс.%. Без суперпластификатора плотность составляет 1915 кг/м³, а прочность при сжатии достигает 45,09 МПа. Также при исследовании выявлено, что явление синергизма наблюдается при введении суперпластификатора. Установлено

существенное повышение прочности при сжатии до 50,88 МПа. В дальнейшем исследования проводили на составе СТ-30-Ц-С.

4.2 Исследование влияния тепловлажностной обработки на физико-механические характеристики вяжущих композиций

В данном подразделе представлены результаты исследований влияния тепловлажностной обработки на прочностные характеристики вяжущих композиций.

Исследования проводили на составе СТ-30-Ц-С, как наиболее оптимальном по прочностным характеристикам. Образцы готовились по предыдущей методике. Первую партию образцов испытывали через сутки после формования (нулевая точка), три другие партии – через 2,4 и 6 ч тепловлажностной обработки и одна часть – через 28 суток твердения в воде. Результаты испытаний приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Кинетика нарастания прочности облицовочного материала при различных режимах твердения

Показатели свойств	Условия твердения				
	1 сут. ест. твердения	Тепловлажностная обработка			28 сут. тверд. в воде
		2 ч	4 ч	6ч	
Плотность, кг/м ³	1846	1901	1986	1894	2039
Прочность, МПа	21,39	41,74	42,47	42,88	50,88

Из приведенных в таблице 4.5 результатов следует, что продолжительность твердения сопровождается ростом плотности и механической прочности образцов. При этом пропаривание даже при 2 ч существенно повышает прочность непропаренного материала. В самом процессе тепловлажностной обработки набор прочности от 4 до 6 часов

изотермической выдержки весьма незначительный и практически прекращается после 6 часов пропаривания. Прочность образцов после 28-суточного твердения в воде составила 50,88МПа.

Проведенные исследования показали, что механоактивированный стеклобой рекомендуется использовать в составе композиционного вяжущего.

4.3 Исследование влияния механоактивированного стекла на процессы дегидратации композиционного вяжущего

В подразделе представлены результаты исследования влияния механоактивированного стекла при его содержании 30 масс.% на процессы дегидратации. Исследования проводили на установке синхронного термического анализа NetzschSTA 449 F3 Jupiter при скорости нагрева 10 град/мин. Результаты ДТА гидратированного цемента и состава СТ-3- Ц-С представлены на рисунках 4.1 и 4.2.

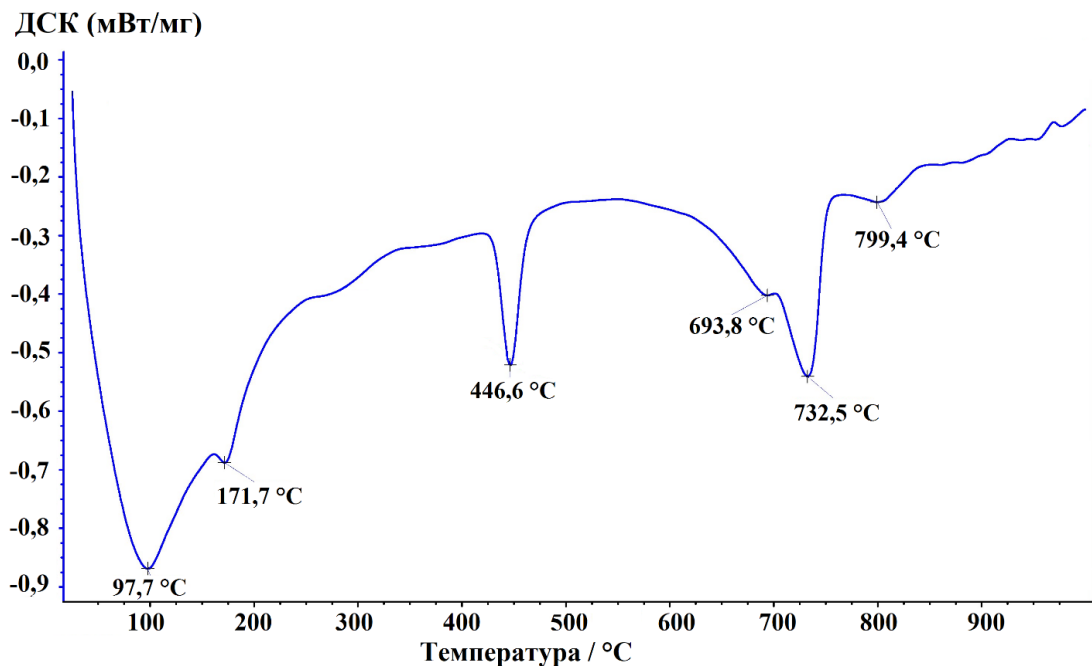


Рисунок 4.1 – ДТА гидратированного цемента без механоактивированного стекла при скорости нагрева 10 град/мин

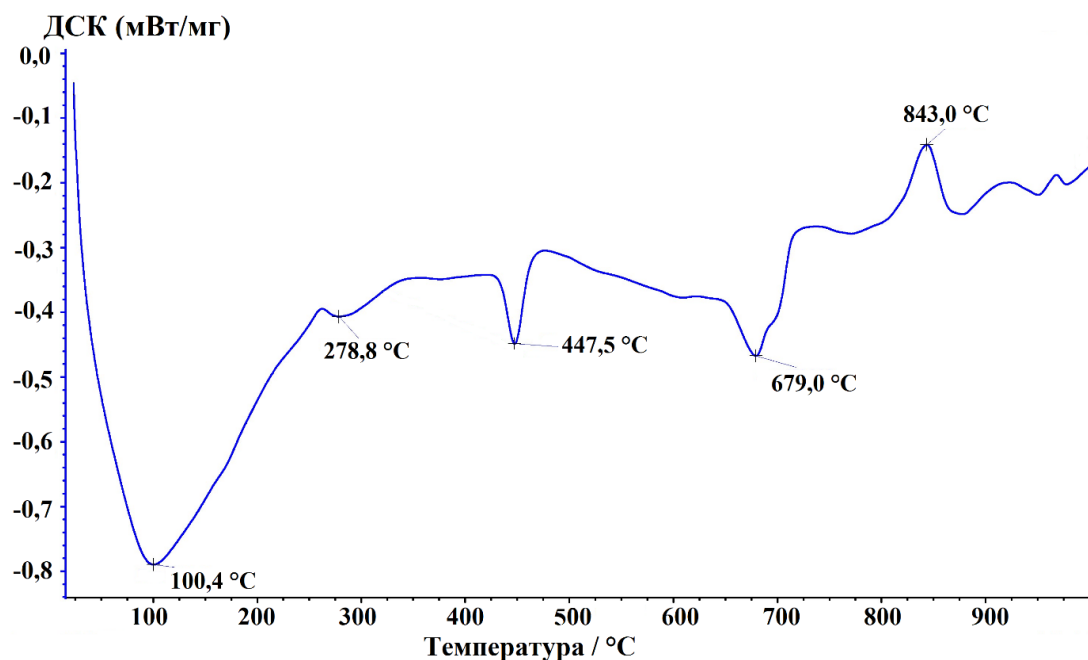


Рисунок 4.2 – ДТА состава СТ-30-Ц-С при скорости нагрева
10 град/мин

Исследования проводили в инертной атмосфере с протоком высокочистого аргона ОХЧ с лимитируемым расходом газа 4 л/час. Это позволило исключить протекание возможных процессов окисления ингредиентов стеклобетона.

Нагрев исследуемых партий осуществляли в интервале температур от 25°C до 1000°C. Начальная масса образцов составляла 200 мг. В проводимых исследованиях использовались тигли Pt/Rh объемом 0,55 мл с крышками на держателе из кристаллического Al_2O_3 .

Первый эндотермический эффект в низкотемпературной области обусловлен удалением воды, входящей в состав этtringита. Эффект в интервале 432-447°C обусловлен дегидратацией портландцемента. Эндоэффекты в высокотемпературной области связаны с дегидратацией гидросиликатов и деструкцией кальцита.

При исследовании процессов дегидратации композиционного вяжущего состава СТ-30-Ц-С с содержанием 30 масс.%

механоактивированного стеклопорошка установлены следующие закономерности:

1) дегидратация этtringита смещается в область высоких температур на несколько десятков градусов;

2) второй эндотермический эффект, отражающий дегидратацию гидроксида кальция, протекает практически при такой же температуре – 447С°;

3) третий и четвертый эндотермические эффекты смещаются в область более низких температур – 679С° и 690С° соответственно;

4) экзотермический эффект при 843С° связан с процессами перехода стекла из пиропластического состояния в вязкотекучее.

Проведенные исследования позволили установить закономерности влияния механоактивированного стекла на процессы дегидратации вяжущих композиций.

4.4 Исследование влияния скорости нагрева на процессы дегидратации композиционных вяжущих с механоактивированным стеклобоем

Результаты исследований процессов дегидратации вяжущих композиций СТ-50-Ц-С и СТ-30-Ц-С при различных скоростях нагрева представлены на рисунках 4.3, 4.4 и 4.5.

Влияние скорости нагрева на смещение в область высоких или низких температур эндотермических и экзотермических эффектов достаточно полно освещено в работах Рамачандрана В.С. на примере дегидратации каолина при скоростях нагрева 10-50 град/мин [235].

Рамачандран В.С. вывел общее уравнение, связующее температуру эффекта со скоростью нагрева [235]:

$$T = a + b \cdot \lg \beta \quad (4.1)$$

где T – температура эффекта;

a и b – постоянные;

β – скорость нагрева, град /мин.

По методике Рамачандрана В.С. рассчитывали выражение, связывающее скорость нагрева с эндо- и экзотермическими эффектами процесса дегидратации состава СТ-30-Ц-С при скоростях нагрева 10 °С/мин и 5 °С/мин (рисунки 4.2, 4.3).

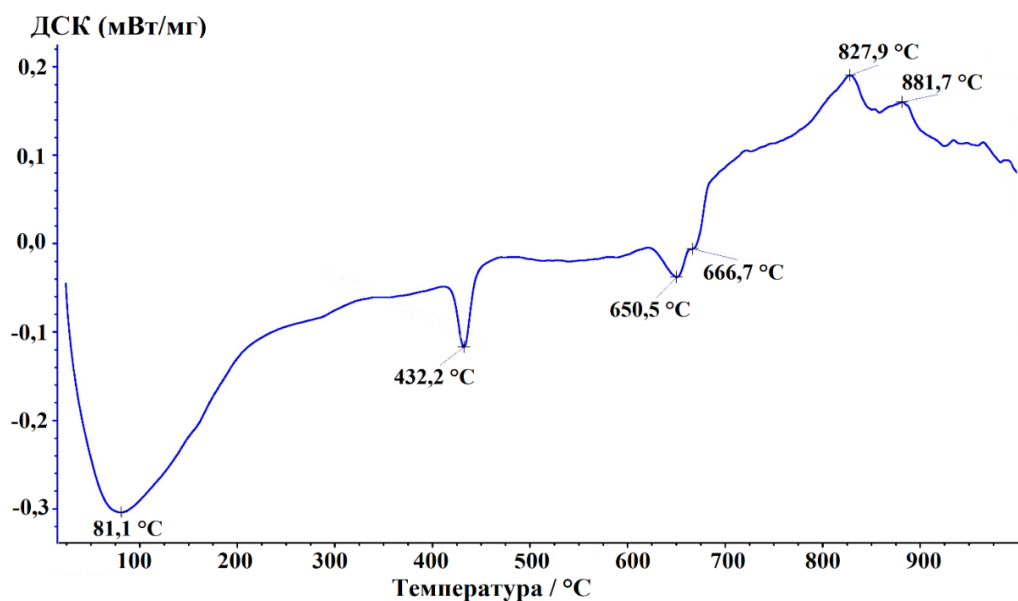


Рисунок 4.3 – ДТА состава СТ-30-Ц-С при скорости нагрева 5 град/мин

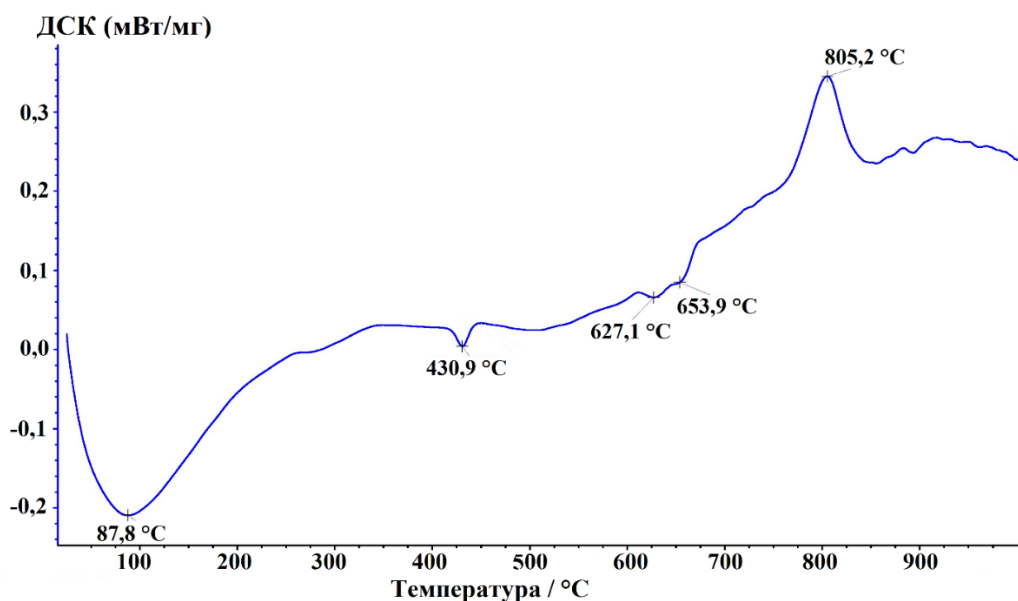


Рисунок 4.4 – ДТА состава СТ-50-Ц-С при скорости нагрева 5 град/мин

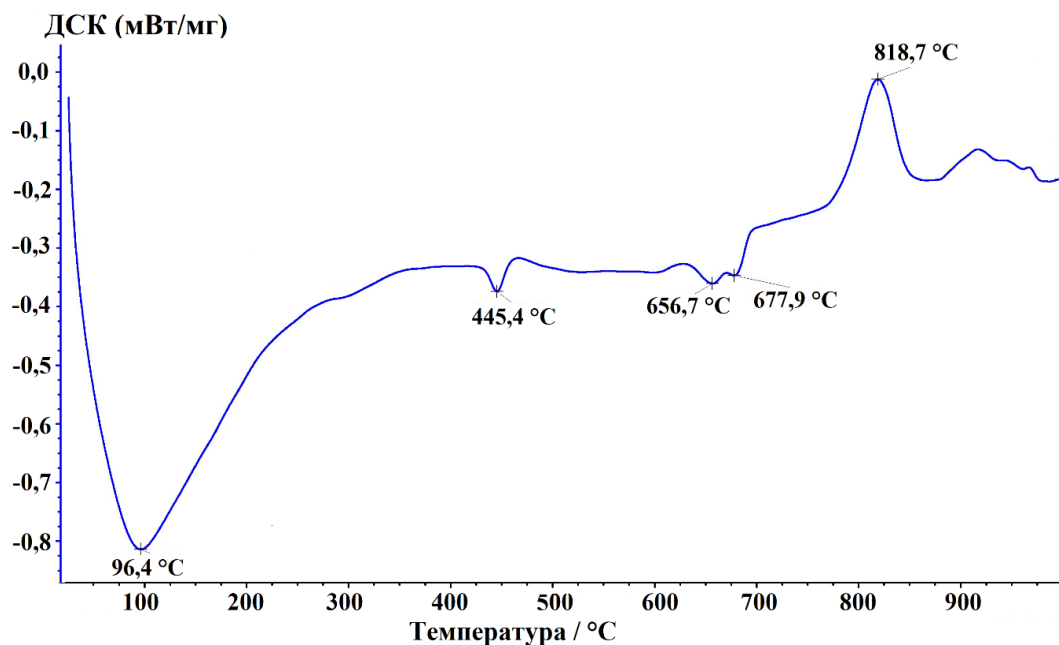


Рисунок 4.5 – ДТА состава СТ-50-Ц-С при скорости нагрева 10 град/мин.

С целью исследования влияния механоактивированного стекла на процессы дегидратации вяжущих композиций был проведен дифференциально-термический анализ чистого листового стекла (рисунок 4.6).

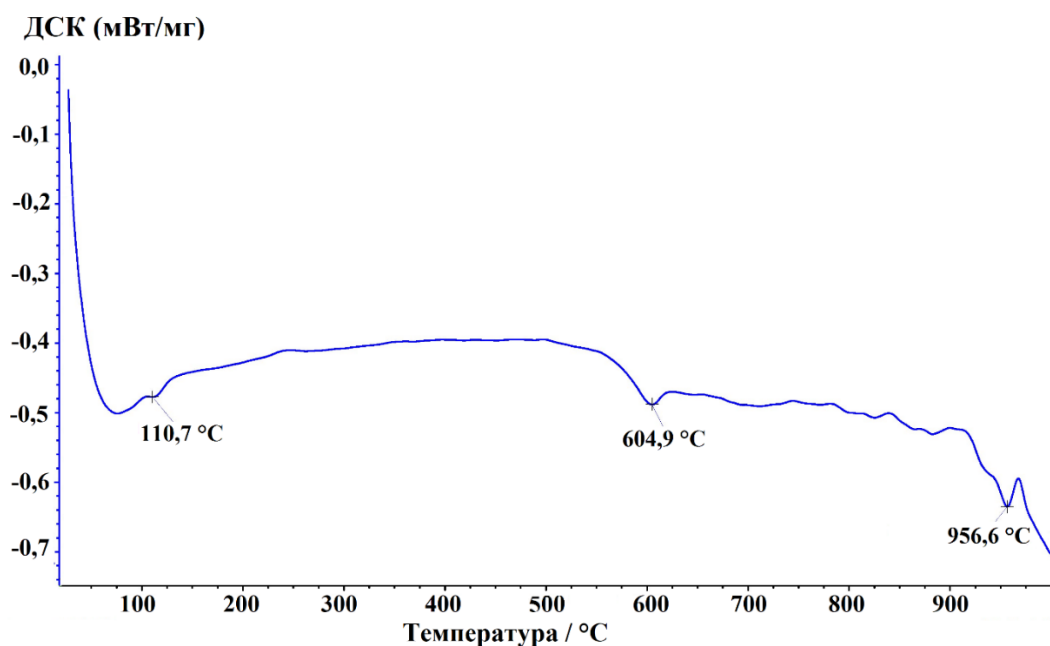


Рисунок 4.6 – ДТА листового стекла

Эндотермический эффект в листовом стекле при 604,9°C связан с процессами перехода стекла из пиропластического состояния в вязкотекучее, а при 956,6°C – с процессами релаксации и структурными изменениями в стекле, связанными существенным понижением вязкости расплава.

Для состава СТ-30-Ц-С при скорости нагрева 5 °C/мин эндотермический эффект составил 432,2°C. При скорости нагрева 10 °C/мин эндотермический эффект составил 447,5°C.

Для определения постоянных «а» и «b» в выражении (4.1) составляли систему уравнений:

$$\begin{cases} 432,2 = a + b \cdot \lg 5 \\ 447,5 = a + b \cdot \lg 10 \end{cases} \left| \begin{array}{l} \lg 10=1 \\ \lg 5=0.698 \end{array} \right. \quad (4.2)$$

Выражали величину «а» через величину «b»:

$$a = (447,5 - b) \quad (4.3)$$

Подставляя выражение (4.3) в первое уравнение системы (4.2) получали:

$$432,2 = (447,5 - b) + 0,698 \cdot b \quad (4.4)$$

Решали выражение (4.4) относительно «b»:

$$0,302 \cdot b = 447,5 - 432,2 \quad (4.5)$$

В итоге находили постоянную «b»:

$$b = \frac{15,3}{0,302} = 50,662 \quad (4.6)$$

Зная постоянную «b» находили постоянную «а» из выражения (4.3):

$$a = 447,5 - 50,662 = 396,832 \quad (4.7)$$

Полученная на основе экспериментальных исследований зависимость имеет вид:

$$T = 396,832 + 50,662 \cdot \lg \beta \quad (4.8)$$

Полученную зависимость (4.8) проверяли на адекватность:

при 10°C/мин: $T_1 = 396,832 + 50,662 \cdot \lg 10 = 447,5$ °C;

при 5°C/мин: $T_2 = 396,832 + 50,662 \cdot \lg 5 = 432,2$ °C.

Экспериментальные и расчетные значения первого эндотермического эффекта состава СТ-30-Ц-С совпадают, следовательно, полученное выражение (4.8) является адекватным.

Для состава СТ-30-Ц-С при скорости нагрева 5 °С/мин эндотермический эффект составил 650,5 °С. При скорости нагрева 10 °С/мин эндотермический эффект составил 679,0°С.

Для определения постоянных «а» и «b» в выражении (4.1) составляли систему уравнений:

$$\begin{cases} 650,5 = a + b \cdot \lg 5 \\ 679,0 = a + b \cdot \lg 10 \end{cases} \left| \begin{array}{l} \lg 10=1 \\ \lg 5=0,698 \end{array} \right. \quad (4.9)$$

Выражали величину «а» через величину «b»:

$$a = (679,0 - b) \quad (4.10)$$

Подставляя выражение (4.10) в первое уравнение системы (4.9) получали:

$$650,5 = (679,0 - b) + 0,698 \cdot b \quad (4.11)$$

Решали выражение (4.11) относительно неизвестной «b»:

$$0,302 \cdot b = 679,0 - 650,5 \quad (4.12)$$

В итоге находили постоянную «b»:

$$b = \frac{28,5}{0,302} = 94,371 \quad (4.13)$$

Затем, зная постоянную «b», находили постоянную «а» из выражения (4.10):

$$a = 679,0 - 94,371 = 584,629 \quad (4.14)$$

Полученная на основе экспериментальных исследований зависимость имеет вид:

$$T = 584,629 + 94,371 \cdot \lg \beta \quad (4.15)$$

Полученную зависимость (4.15) проверяли на адекватность:

при 10°С/мин: $T_1 = 584,629 + 94,371 \cdot \lg 10 = 679,0$ °С;

при 5°С/мин: $T_2 = 584,629 + 94,371 \cdot \lg 5 = 650,5$ °С.

Экспериментальные и расчетные значения второго эндотермического эффекта состава СТ-30-Ц-С совпадают, следовательно, полученное выражение (4.15) является адекватным.

Для состава СТ-30-Ц-С при скорости нагрева 5 °С/мин эндотермический эффект составил 827,9 °С. При скорости нагрева 10 °С/мин эндотермический эффект составил 843,0°С.

Для определения постоянных «а» и «b» в выражении (4.1) составили систему уравнений:

$$\begin{cases} 827,9 = a + b \cdot \lg 5 \\ 843,0 = a + b \cdot \lg 10 \end{cases} \left| \begin{array}{l} \lg 10=1 \\ \lg 5=0.698 \end{array} \right. \quad (4.16)$$

Выражали величину «а» через величину «b»:

$$a = (843,0 - b) \quad (4.17)$$

Подставляя выражение (4.17) в первое уравнение системы (4.16) получали:

$$827,9 = 843,0 - b + 0,698 \cdot b \quad (4.18)$$

Решали данное выражение (4.18) относительно неизвестной «b»:

$$0,302 \cdot b = 843,0 - 827,9 \quad (4.19)$$

В итоге находили постоянную «b»:

$$b = \frac{15,1}{0,302} = 50 \quad (4.20)$$

Зная постоянную «b», находили постоянную «а» из выражения (4.17):

$$a = 843,0 - 50 = 793 \quad (4.21)$$

Полученная на основе экспериментальных исследований зависимость имеет вид:

$$T = 793 + 50 \cdot \lg \beta \quad (4.22)$$

Полученную зависимость (4.22) проверяли на адекватность:

при 10°С/мин: $T_1 = 793 + 50 \cdot \lg 10 = 843$ °С;

при 5°С/мин: $T_2 = 793 + 50 \cdot \lg 5 = 827,9$ °С.

Экспериментальные и расчетные значения третьего эндотермического эффекта состава СТ-30-Ц-С совпадают, следовательно, полученное выражение (4.22) является адекватным.

По методике Рамачандрана В.С. рассчитывали выражение, связывающее скорость нагрева с эндо- и экзотермическими эффектами процесса дегидратации состава СТ-50-Ц-С при скоростях нагрева 5 °С/мин и 10 °С/мин (рисунки 4.4 ,4.5).

Для состава СТ-50-Ц-С при скорости нагрева 5 °С/мин эндотермический эффект составил 430,9 °С. При скорости нагрева 10 °С/мин эндотермический эффект составил 445,4°С.

Для определения постоянных «а» и «b» в выражении (4.1) составляли систему уравнений:

$$\begin{cases} 430,9 = a + b \cdot \lg 5 \\ 445,4 = a + b \cdot \lg 10 \end{cases} \left| \begin{array}{l} \lg 10=1 \\ \lg 5=0.698 \end{array} \right. \quad (4.23)$$

Выразим величину «а»:

$$a = (445,4 - b) \quad (4.24)$$

Подставляя выражение (4.24) в первое уравнение системы (4.23) получали:

$$430,9 = (445,4 - b) + 0,698 \cdot b \quad (4.25)$$

Решали выражение (4.25) относительно «b»:

$$0,302 \cdot b = 445,4 - 430,9 \quad (4.26)$$

В итоге находили постоянную «b»:

$$b = \frac{14,5}{0,302} = 48,013 \quad (4.27)$$

Затем, зная постоянную «b», находили постоянную «а» из выражения (4.24):

$$a = 445,4 - 48,013 = 397,387 \quad (4.28)$$

Полученная на основе экспериментальных исследований зависимость имеет вид:

$$T = 397,387 + 48,013 \cdot \lg \beta \quad (4.29)$$

Полученную зависимость (4.29) проверяли на адекватность:

при 10°C/мин: $T_1 = 397,387 + 48,013 \cdot \lg 10 = 445,4$ °C;

при 5°C/мин: $T_2 = 397,387 + 48,013 \cdot \lg 5 = 430,9$ °C.

Экспериментальные и расчетные значения первого эндотермического эффекта состава СТ-50-Ц-С совпадают, следовательно, полученное выражение (4.29) является адекватным.

Для состава СТ-50-Ц-С при скорости нагрева 5 °C/мин эндотермический эффект составил 627,1 °C. При скорости нагрева 10 °C/мин эндотермический эффект составил 656,7°C.

Для определения постоянных «а» и «b» в выражении (4.1) составляли систему уравнений:

$$\begin{cases} 627,1 = a + b \cdot \lg 5 \\ 656,7 = a + b \cdot \lg 10 \end{cases} \left| \begin{array}{l} \lg 10=1 \\ \lg 5=0.698 \end{array} \right. \quad (4.30)$$

Выражали величину «а» через величину «b»:

$$a = (656,7 - b) \quad (4.31)$$

Подставляя выражение (4.31) в первое уравнение системы (4.30) получали:

$$627,1 = (656,7 - b) + 0,698 \cdot b \quad (4.32)$$

Решали выражение (4.32) относительно «b»:

$$0,302 \cdot b = 656,7 - 627,1 \quad (4.33)$$

В итоге находили постоянную «b»:

$$b = \frac{29,6}{0,302} = 98,013 \quad (4.34)$$

Зная постоянную «b», находили постоянную «а» из выражения (4.31):

$$a = 656,7 - 98,013 = 558,687 \quad (4.35)$$

Полученная на основе экспериментальных исследований зависимость имеет вид:

$$T = 558,687 + 98,013 \cdot \lg \beta \quad (4.36)$$

Полученную зависимость (4.36) проверяли на адекватность:

при 10°C/мин: $T_1 = 558,687 + 98,013 \cdot \lg 10 = 656,7$ °C;

при 5°C/мин: $T_2 = 558,687 + 98,013 \cdot \lg 5 = 627,1$ °C.

Экспериментальные и расчетные значения второго эндотермического эффекта состава СТ-50-Ц-С совпадают, следовательно, полученное выражение (4.36) является адекватным.

Для состава СТ-50-Ц-С при скорости нагрева 5 °C/мин эндотермический эффект составил 653,9 °C. При скорости нагрева 10 °C/мин эндотермический эффект составил 677,9°C.

Для определения постоянных «а» и «b» в выражении (4.1) составляли систему уравнений:

$$\begin{cases} 653,9 = a + b \cdot \lg 5 \\ 677,9 = a + b \cdot \lg 10 \end{cases} \left| \begin{array}{l} \lg 10=1 \\ \lg 5=0.698 \end{array} \right. \quad (4.37)$$

Выражали величину «а» через величину «b»:

$$a = (677,9 - b) \quad (4.38)$$

Подставляя выражение (4.38) в первое уравнение системы (4.37) получали:

$$653,9 = 677,9 - b + 0,698 \cdot b \quad (4.39)$$

Решали данное выражение (4.39) относительно неизвестной «b»:

$$0,302 \cdot b = 677,9 - 653,9 \quad (4.40)$$

Находили постоянную «b»:

$$b = \frac{24}{0,302} = 79,47 \quad (4.41)$$

Затем, зная постоянную «b», находили постоянную «а» из выражения (4.38):

$$a = 677,9 - 79,47 = 598,43 \quad (4.42)$$

Полученная на основе экспериментальных исследований зависимость имеет вид:

$$T = 598,43 + 79,47 \cdot \lg \beta \quad (4.43)$$

Полученную зависимость (4.43) проверяли на адекватность:

при 10°C/мин: $T_1 = 598,43 + 79,47 \cdot \lg 10 = 677,9$ °C;

при 5°C/мин: $T_2 = 598,43 + 79,47 \cdot \lg 5 = 653,9$ °C.

Экспериментальные и расчетные значения третьего эндотермического эффекта состава СТ-50-Ц-С совпадают, следовательно, полученное выражение (4.43) является адекватным.

Для состава СТ-50-Ц-С при скорости нагрева 5 °С/мин экзотермический эффект составил 805,2 °С. При скорости нагрева 10 °С/мин экзотермический эффект составил 818,7°С.

Для определения постоянных «а» и «b» в выражении (4.1) составляли систему уравнений:

$$\begin{cases} 805,2 = a + b \cdot \lg 5 \\ 818,7 = a + b \cdot \lg 10 \end{cases} \left| \begin{array}{l} \lg 10=1 \\ \lg 5=0.698 \end{array} \right. \quad (4.44)$$

Выражали величину «а» через величину «b»:

$$a = (818,7 - b) \quad (4.45)$$

Подставляя выражение (4.45) в первое уравнение системы (4.44) получали:

$$805,2 = 818,7 - b + 0,698 \cdot b \quad (4.46)$$

Решали выражение (4.46) относительно неизвестной «b»:

$$0,302 \cdot b = 818,7 - 805,2 \quad (4.47)$$

В итоге находили постоянную «b»:

$$b = \frac{13,5}{0,302} = 44,7 \quad (4.48)$$

Зная постоянную «b», находили постоянную «а» из выражения (4.45):

$$a = 818,7 - 44,7 = 774 \quad (4.50)$$

Полученная на основе экспериментальных исследований зависимость имеет вид:

$$T = 774 + 44,7 \cdot \lg \beta \quad (4.50)$$

Полученную зависимость (4.50) проверяли на адекватность:

при 10°С/мин: $T_1 = 774 + 44,7 \cdot \lg 10 = 818,7$ °С;

при 5°С/мин: $T_2 = 774 + 44,7 \cdot \lg 5 = 805,2$ °С.

Экспериментальные и расчетные значения экзотермического эффекта состава СТ-50-Ц-С совпадают, следовательно, полученное выражение (4.50) является адекватным.

Сопоставительный анализ эндо- и экзоэффектов исследуемых материалов представлен в таблице 4.6.

Были проведены исследования по влиянию содержания механоактивированного стекла составов СТ-30-Ц-С и СТ-50-Ц-С и скорости нагрева на процессы дегидратации (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Термические эффекты дегидратации облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в составе вяжущей композиции

Эффекты	Цемент 10°С/мин	Цемент+30% стеклобой		Цемент+50% стеклобой		Уравнение, связывающее температуру эффекта (Т) со скоростью нагрева β
		10°С/мин	5°С/мин	10°С/мин	5°С/мин	
Эндотермический	97,7	100,4	81,1	96,4	87,8	$T = 396,832 + 50,662 \cdot \lg \beta$
	171,7	278,8	-	-	-	
	446,6	447,5	432,2	445,4	430,9	
	693,3 732,5	679,0 -	650,5 666,7	656,7 677,9	627,1 653,9	$T = 584,629 + 94,371 \cdot \lg \beta$
Экзотермический	-	843,0	827,9 881,7	818,7	805,2	

Увеличение скорости нагрева с 5 до 10 °С/мин вызывает смещение эндотермических эффектов в область высоких температур. Для эндотермических эффектов, связывающих скорость нагрева с температурой эффекта, были получены уравнения, представленные в таблице 4.6.

Дегидратация тоберморитоподобных фаз смещается в область высоких температур по сравнению с контрольным образцом (чистый гидратированный цемент), а также с возможной дегидратацией ранее образованных гидросиликатов. Это может быть обусловлено образованием гидратных фаз при взаимодействии кремнезема из дисперсного стекла с соединениями кальция в присутствии воды. Усилилась интенсивность пика при 679°С, который по сравнению с контрольным образцом сместился в

область низких температур. Ступенька в районе 700°C , связанная с дегидратацией высокоосновных фаз гидросиликатов кальция, по сравнению с контрольным образцом, также сместилась в область более низких температур и стала менее выраженной. Это по-видимому связано с замедлением скорости реакции образования высокоосновных гидросиликатов кальция в присутствии механоактивированного стекла.

Эндотермический эффект при $843,1^{\circ}\text{C}$ связан со структурными изменениями в стекле (температура Литлтона) и его вязкостных характеристик. При нагреве со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 1000°C остаточная масса составила 87,36 %.

Данные ДТА показали, что пик дегидратации гидроксида кальция смещается в область низких температур, а пик дегидратации гидроалюминатов кальция весьма незначителен и связан со значительным снижением скорости их гидратации в присутствии 50% дисперсного стекла. Пик при $656,7^{\circ}\text{C}$, который отсутствует на термограмме с 30% стеклопорошка по-видимому связан с дегидратацией новообразований, в частности натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов. Остаточная масса при нагреве до 1000°C составляла 88,24 %.

Таким образом при проведении исследований была установлена закономерность процесса дегидратации чистого гидратированного портландцемента и композиционных вяжущих с механоактивированным стеклом, заключающаяся в увеличении остаточной массы при нагреве до 1000°C при возрастании содержания в стеклобетоне дисперсного стекла с 30 до 50 мас. %.

4.5 Исследование фазового состава вяжущих композиций

В данном подразделе представлены результаты исследований фазового состава вяжущих композиций СТ-30-Ц-С и СТ-50-Ц-С (рисунки 4.7 и 4.8).

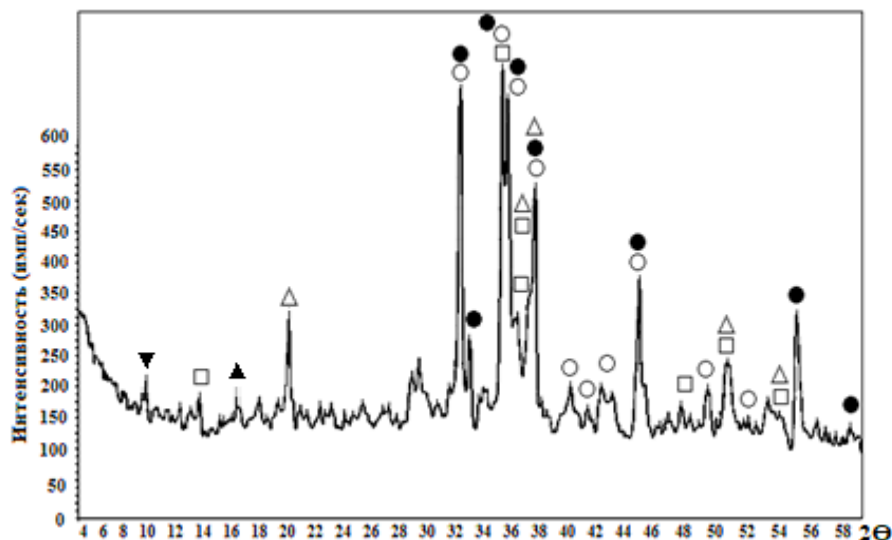


Рисунок 4.7 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма чистого гидратированного цемента: ● – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – алит; ○ – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – белит; □ – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; Δ – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – портландит; ▲ – тоберморит; ▼ – этtringит

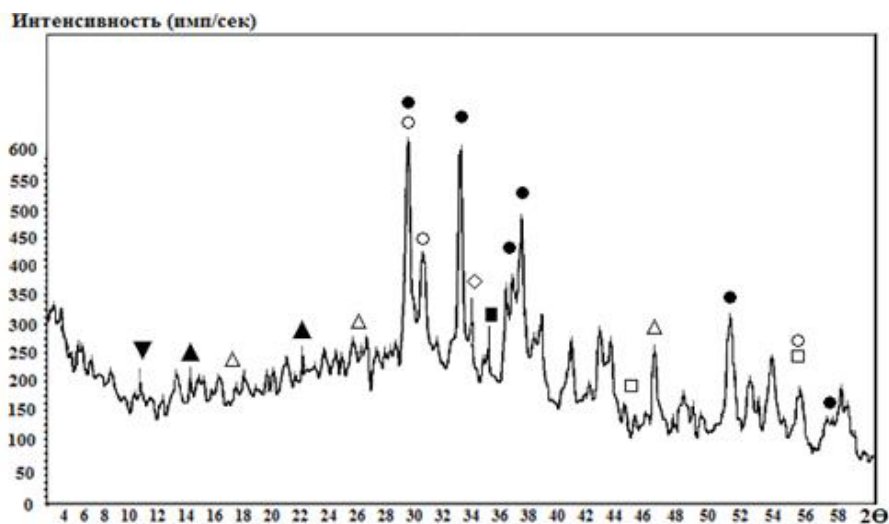


Рисунок 4.8 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма цемента с 50% стеклобоя: ● – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – алит; ○ – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – белит; □ – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; Δ – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – портландит; ◇ – гмеленит; ■ – томсонит; ▲ – тоберморит; ▼ – этtringит

Рентгенофазовый анализ позволил идентифицировать цеолитоподобные натриево-кальциевые гидроалюмосиликаты типа гмеленита состава $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и томсонита $\text{NaCaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Полученные данные по образованию в стеклобетонах с механоактивированным стеклом цеолитоподобных натриево-кальциевых гидроалюмосилткатов не противоречат имеющимся в научной литературе сведениям [112-115].

4.6. Исследование микроструктуры вяжущих композиций

В данном подразделе представлены результаты исследований микроструктуры вяжущих композиций. Результаты исследований микроструктуры композиционного вяжущего состава СТ-50-Ц-С представлена на рисунке 4.9.

Как видно из рисунка 4.9 в вяжущей композиции идентифицированы столбчатые (Б) и игольчатые натриево-кальциевые гидралюмосиликаты размером 2-5 мкм. Главные линии дебаеграммы гмеленита и томсонита представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Главные линии дебаеграммы гмеленита и томсонита

Фазовый состав	Идентифицированные фазы	Главные линии дебаеграммы, Å
Гмеленит	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.93; 4.63; 3.45
Томсонит	$\text{NaCaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.86; 2.95; 2.68

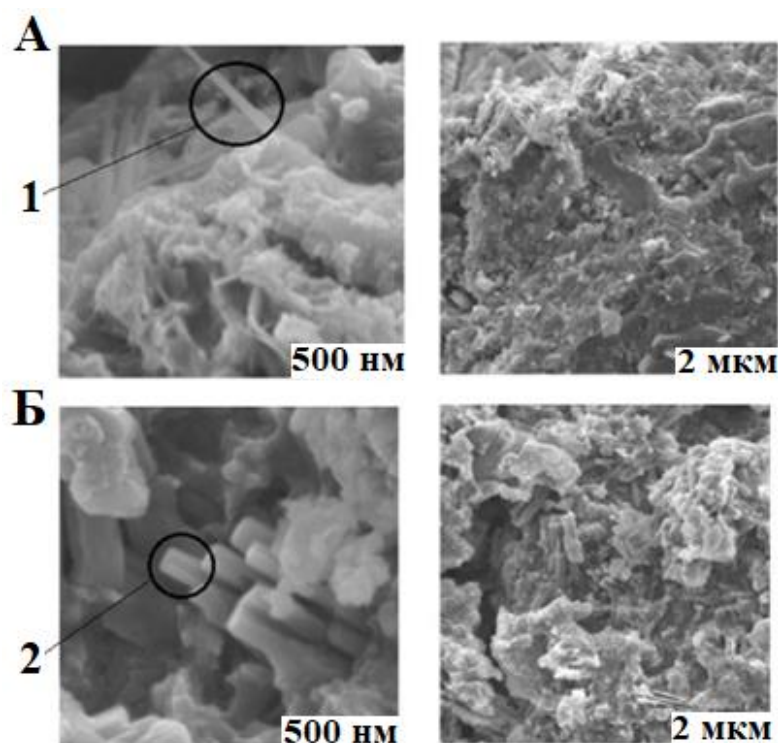


Рисунок 4.9 – Микроструктура стеклобетона: А – с содержанием 30 мас. % стекла; Б – с содержанием 50 мас. % стекла: 1 – исследуемый участок энергодисперсионного спектра цеолитоподобных натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов типа гмеленита (А); 2 – исследуемый участок энергодисперсионного спектра цеолитоподобных натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов типа томсонита (Б)

Содержание натрия в энергодисперсионных спектрах позволяет сделать вывод об образовании цеолитоподобных натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов в стеклобетонах с содержанием 30 и 50 мас. % дисперсного стекла (рисунок 4.10).

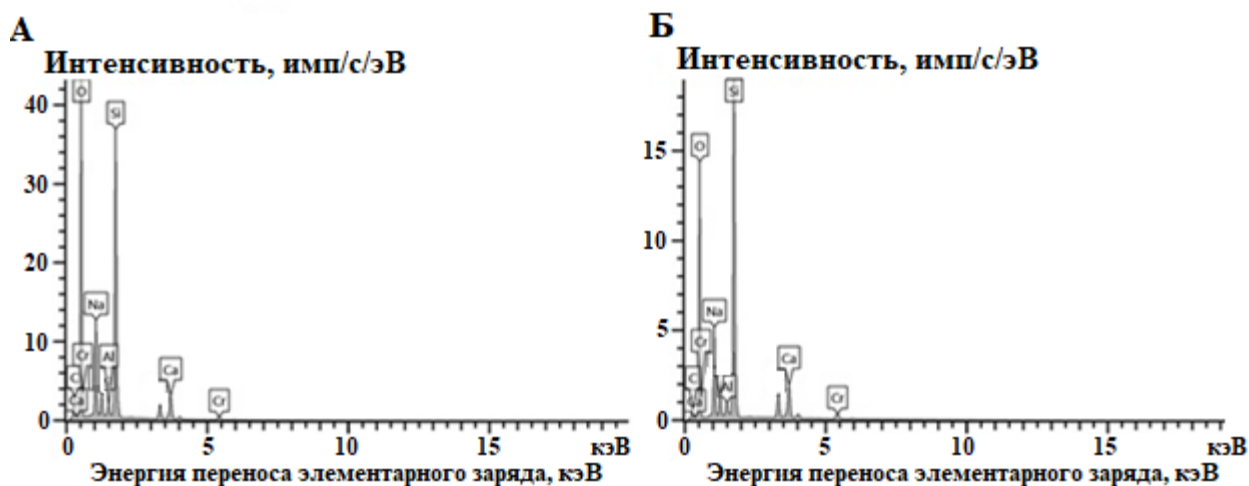


Рисунок 4.10 – Энергодисперсионные спектры цеолитоподобных натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов типа гмеленита (А) и томсонита (Б), массовое содержание, %:

А: О – 51,3; Si – 24,3; С – 9,8; Na – 9,1; Ca – 4,8; Al – 0,7.

Б: О – 50,2; Si – 30,4; Na – 4,3; Ca – 7,5; С – 4,6; Al – 3,0

Энергодисперсионные спектры подтвердили присутствие в игольчатых и столбчатых кристаллах наличие натрия., а его количество указывает на гмеленгит и томсонит.

4.7 Выводы

Проведенные исследования позволили установить, что на прочностные характеристики облицовочного материала оказывают влияние массовое содержание тонкоизмельченного стеклопорошка, наличие пластифицирующей добавки и степени дисперсности композита.

Так же был установлен эффект синергизма при введении в бетон 30 масс.% стеклопорошка дисперсностью 5900 см²/г совместно с суперпластификатором. При этом у образцов наблюдалась максимальная прочность при сжатии.

Кроме того, проведенные исследования позволили установить закономерности влияния степени дисперсности исходной смеси и количество тонкоизмельченного стеклопорошка на фазовые превращения в облицовочном материале в условиях неизотермического нагрева.

Установлены закономерности влияния механоактивированного стекла в составе вяжущих композиций на процессы дегидратации, заключающиеся в смещении эндотермических эффектов в область высоких температур.

Впервые количественно описана закономерность смещения в область высоких температур эндоэффектов с увеличением скорости нагрева с 5 до 10 °С/мин процессов дегидратации облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя в составе композиционного вяжущего.

Исследован фазовый состав и микроструктура облицовочного материала с механоактивированным стеклом. Установлено, что в состав вяжущих композиций с механоактивированным стеклом входят игольчатые и столбчатые кристаллы гмеленита и томсонита.

5 РАЗРАБОТКА ОБЛИЦОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

5.1 Исследование отходов обогащения железистых кварцитов КМА

Перспективным направлением использования отходов горно-металлургического комплекса (ГМК) является получение стеновых, облицовочных и тротуарных керамических материалов [236]. Сырье на основе отходов ГМК позволит решить не только экологические, но и экономические задачи за счет существенного снижения стоимости необходимых для производства стеновой керамики компонентов [237]. Истощение традиционной сырьевой базы для производства стеновых строительных материалов обуславливают вовлечение в производство широкого спектра таких техногенных отходов промышленности, как отходов обогащения железистых, флюоритовых, молибденовых, кобальтовых и медно-никелевых руд [238-240]. Одним из эффективных добавок в керамические массы являются тонкодисперсные отходы обогащения железистых руд, снижающих температуру обжига и повышающих физико-механические показатели стеновой керамики [241]. На ГОКах Белгородской и Курской областей в результате обогащения железной руды в «хвостохранилищах» накопились значительные объемы отходов обогащения железистых кварцитов КМА, которые ухудшают экологическую обстановку в регионе. В результате деятельности ГОКов Курская магнитная аномалия по шкале МЧС России отнесена к районам экологического бедствия [242]. К настоящему времени в Белгородской и Курской областях возникли зоны техногенного воздействия, опасные как для природной среды, так и проживающего в этих районах населения [243].

В связи с вышеизложенным, разработка технологии облицовочного материала с отходами КМА позволит решить не только экологические аспекты в сфере ресурсо- и энергосбережения, но и экономические.

На первом этапе исследовали гранулометрический состав отходов обогащения железистых кварцитов КМА. Дифференцированное и интегральное распределение частиц отходов представлено на рисунке 5.1.

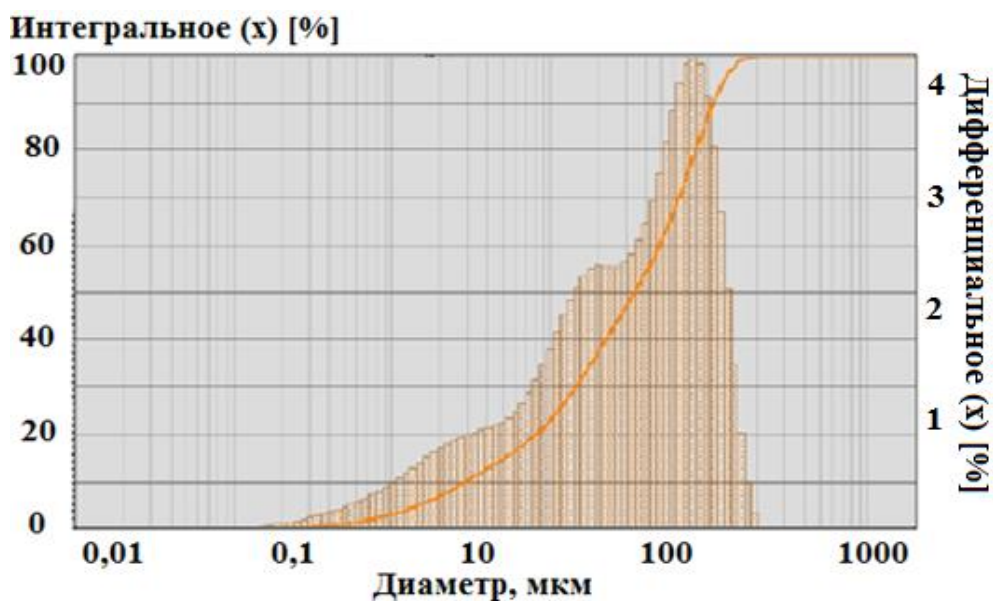


Рисунок 5.1 – Дифференцированное и интегральное распределение частиц отходов обогащения железистых кварцитов КМА

Размер частиц лежит в пределах 0,12 мкм до 222,3 мкм. Удельная поверхность составляет 9293 см²/г. Модальный диаметр частиц составляет 79,77 мкм. Более 50% частиц отходов обогащения железистых кварцитов КМА имеют размеры от 33,96 до 106,16 мкм (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Персентиль диаметра частиц отходов КМА

Персентиль, %	Диаметр, мкм
5	1,44
10	2,89
25	11,09
50	33,96
75	73,03
90	106,16
95	124,95
99	160,58

Интегральное и дифференциальное распределение частиц отходов обогащения частиц отходов обогащения железистых кварцитов КМА представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Интегральное и дифференциальное распределение частиц по размерам

Диаметр [мкм]	Интеграл. [%]	Дифф. [%]
0,09	0	0
0,1	0	0
0,12	0,01	0,01
0,13	0,02	0,01
0,15	0,04	0,02
0,17	0,08	0,03
0,19	0,12	0,04
0,21	0,18	0,06
0,24	0,26	0,08
0,27	0,36	0,1
0,31	0,47	0,12
0,35	0,61	0,14
0,39	0,77	0,16
0,44	0,97	0,19
0,5	1,19	0,22
0,56	1,44	0,25
0,63	1,73	0,29
0,72	2,06	0,33
0,81	2,44	0,38
0,92	2,87	0,43
1,03	3,34	0,47

Проведенные исследования позволили сделать выводы, что отход не требует дополнительной подготовки и отсева на фракции и может быть использован в качестве корректирующей добавки для производства стеновой керамики.

На втором этапе исследовали минералогический состав отходов, анализ показал, что основной фазой является кварц. Второстепенными минералами являются магнетит (Fe_2O_3), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), карбонаты (MgCO_3 ,

CaCO_3), а также гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и гидросиликаты ($\text{KMg}(\text{Si},\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) (рисунок 5.2).

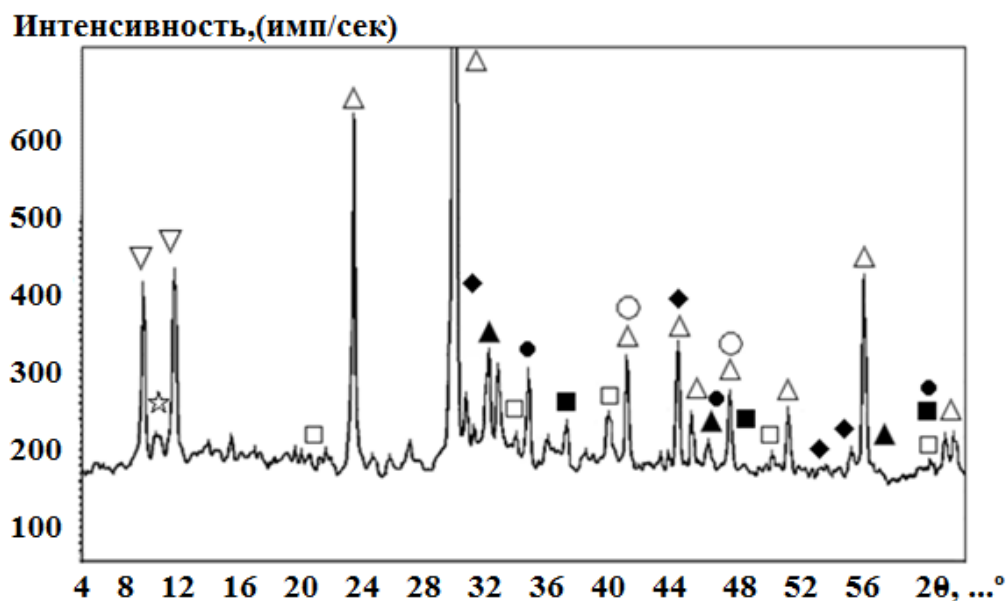


Рисунок 5.2 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма отходов обогащения железистых кварцитов КМА: Δ – SiO_2 ; $\circ$ – FeO ; $\square$ – Fe_3O_4 ; $\blacktriangle$ – KCl ; ∇ – $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\blacksquare$ – MgCO_3 ; $\blacklozenge$ – CaCO_3 ; $\bullet$ – CaMgCO_3 ; $\star$ – $\text{KMg}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

На третьем этапе исследовали химический состав отходов после прокаливания. Усредненный химический состав отходов обогащения железистых кварцитов КМА представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Химический состав отходов обогащения железистых кварцитов КМА

SiO_2	Fe_3O_4	MgO	CaO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	MnO	TiO_2
70,69	12,08	8,28	3,58	2,93	0,73	0,69	0,69	0,17	0,08	0,08

На четвертом этапе исследовали влияние термической обработки на фазовые превращения отходов обогащения железистых кварцитов КМА. Результаты дифференциально-термического анализ представлены на рисунке 5.3.

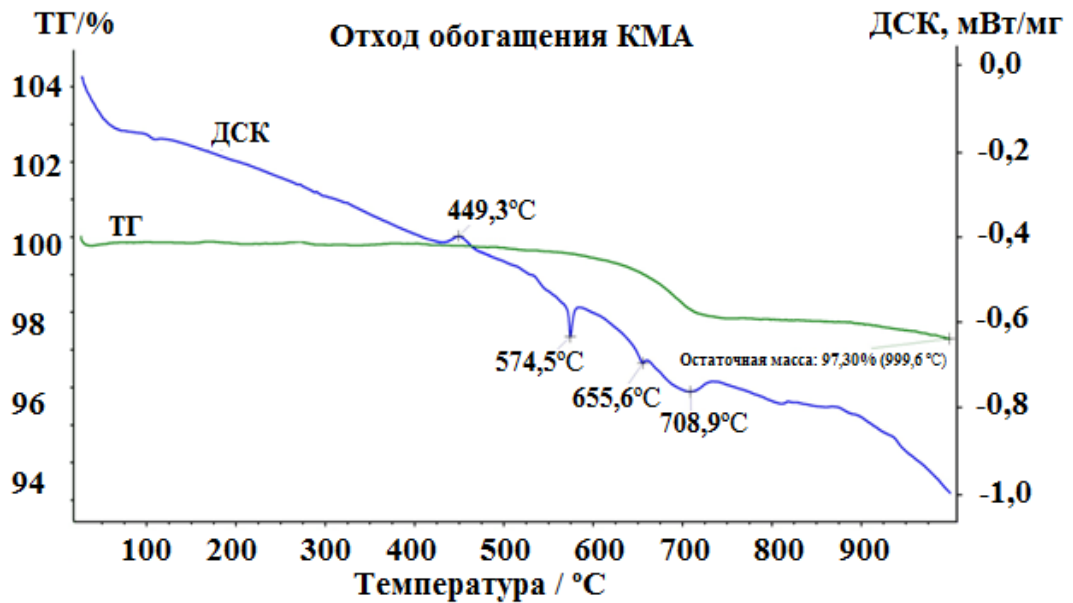


Рисунок 5.3 – Дифференциально-термический анализ отходов обогащения железистых кварцитов КМА

Кривая ТГ показывает, что остаточная масса после термообработки до 1000°C составляет 97,30%. Наиболее интенсивная потеря массы наблюдается в интервале 600-800°C, что связано с процессами дегидратации карбонатов кальция, магния и доломита. На кривой ДСК имеется экзотермический эффект при 449,3°C, что связано с переходом магнетита в гематит ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$). Эндотермический эффект при 574,5°C связан с полиморфными переходами кварца α – и β – модификаций. Эндотермический эффект при 655,6°C связан с переходом γ – Fe_2O_3 в α – Fe_2O_3 . Эндотермический эффект при 708,9°C характеризует процессы дегидратации карбонатов.

Как известно, оксиды железа весьма положительно влияют в составе керамических масс на физико-механические свойства стеновой керамики [244]. Оксиды железа интенсифицируют процессы жидкофазного спекания за счет образования легкоплавких эвтектик. На процессы, протекающие при спекании керамических масс, большое влияние оказывает сумма оксидов $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$ а также отношение $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})/\text{R}_2\text{O}$ [245].

Введение в состав керамических масс отходов обогащения железистых кварцитов КМА позволит увеличить сумму оксидов $\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$ и

уменьшить соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})/\text{R}_2\text{O}$. Это окажет положительное влияние на интенсификацию процессов спекания и снизить температуру обжига.

Как известно, в состав оксидов-плавней входят $\text{RO}+\text{R}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$, которые интенсифицируют процесс спекания за счет увеличения стеклофазы. Отходы КМА в составе керамических масс способствуют увеличению оксидов-плавней. Это в свою очередь увеличивает количество стеклофазы в керамике и обеспечивает снижение температуры спекания [68]. Традиционная технология стеновых керамических материалов предусматривает восстановительные условия термообработки, при которых происходит переход $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$, и снижению температуры обжига [244, 246]. Таким образом, соединения железа в отходах КМА будут играть положительную роль при термообработке, способствовать уплотнению материала и повышению эксплуатационных показателей.

В заключение следует отметить, что отходы обогащения железистых кварцитов КМА можно рассматривать как техногенное месторождение с относительно стабильным химическим составом, а по гранулометрическому составу близким к гранулометрическому составу красножгущихся глин. Это позволяет рекомендовать отходы КМА, как корректирующую добавку в керамические массы для производства стеновой керамики.

5.2 Разработка технологии и составов облицовочного материала на основе стеклобоя и отходов КМА

Стеклокремнезит является достаточно эффективным и долговечным облицовочным материалом. Традиционная технология изготовления стеклокремнезита предусматривает засыпку на $\frac{3}{4}$ высоты формы первого слоя гранулированного стекла в смеси с кварцевым песком и второго слоя цветного стеклобоя. Второй слой в формы также засыпают по трафарету для

создания на лицевой поверхности определенного узора или фактурного рисунка. Технология предусматривает предварительную подготовку стеклянных гранул определенного фракционного состава.

В настоящее время распространены три основных способа подготовки фракционированного стекла. По первому способу формуют из стекломассы ленту глушеного стекла с последующей закалкой путем термического удара при охлаждении водой, дроблением ленты и помолем в вальцовых или шаровых мельницах. Второй способ заключается в гранулировании струи стекломассы в воде. Третий способ предусматривает помол различных отходов стекольного производства [98].

Отходы обогащения железистых кварцитов КМА имеют достаточно стабильный химический состав. Массовое содержание FeO в отходах до 7,9% позволит снизить температуру спекания стеклокремнезита, так как является эффективным плавнем.

К настоящему времени в отвалах накопилось значительное количество отходов обогащения железистых кварцитов КМА. По накопленным запасам отходов более чем за полувековую историю существования Лебединского ГОКа его можно в полной мере отнести к техногенным месторождениям, способным обеспечить ценным сырьевым материалом отечественную стекольную промышленность.

В качестве верхнего слоя для изготовления облицовочного материала, который является аналогом стеклокремнезита, использовали бой цветных сортовых и тарных стекол таблица 5.4.

Таблица 5.4 – Химический состав цветных сортовых и тарных стекол

Стекло	Массовое содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F
Тарное синее	70,6	3,4	6,4	3,9	0,5	0,4	14,8	–	–
Тарное зеленое	70,8	2,5	7,3	3,2	1,5	0,4	14,3	–	–
Коричневое тарное	71,1	2,3	8,7	3,0	0,5	0,3	14,1	–	–
Сортовое синие	68,1	6,3	7,3	2,0	0,1	0,2	14,8	1,2	–
Сортовое молочное	66,8	6,1	6,3	–	–	–	14,8	1,0	5,0

Отходы КМА смешивали в лопастном смесителе с жидким натриевым стеклом при соотношении 3:1 соответственно. Полученной смесью на $\frac{3}{4}$ заполняли металлическую форму стандартных размеров.

Использование натриевого жидкого стекла (ГОСТ 13078–81) с силикатным модулем 2,7 позволило существенно снизить температуру спекания. При усреднении отходов обогащения железистых кварцитов КМА зерна кварца обволакивались жидким стеклом. При последующей термической обработке в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ образуется эвтектика при 793°C , что способствовало формированию плотной структуры нижнего слоя стеклокремнезита.

Экспериментально установленное оптимальное соотношение отходов КМА и натриевого жидкого стекла представлено в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Оптимальное соотношение отходов КМА и натриевого жидкого стекла

Соотношение отходов КМА и жидкого стекла, части	Соотношение боя тарного стекла и жидкого стекла, части	Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Прочность при сжатии, МПа
2:1	8:1	840	43,9
	9:1	835	46,1
	10:1	830	48,4
	11:1	830	45,8
	12:1	820	42,2
3:1*	8:1	810	60,8
	9:1	805	62,2
	10:1*	795*	65,5*
	11:1	800	63,7
	12:1	810	61,4
4:1	8:1	835	53,8
	9:1	830	56,7
	10:1	820	59,1
	11:1	820	57,1
	12:1	815	54,3
* оптимальный состав			

Для формирования верхнего слоя использовали молотый в шаровой мельнице бой сортовых и тарных стекол. После измельчения стекол проводили рассев на ситах. Гранулы размером 1,25 – 2,50 мм смешивали в лопастном смесителе с натриевым жидким стеклом при соотношении соответственно 10:1. Данную смесь укладывали в формы на нижний слой из смеси отходов КМА и жидкого стекла. Затем форму помещали в муфельную печь, термообработывали при оптимальной температуре 795 °С и выдерживали при максимальной температуре 30 мин.

В верхнем слое интенсивный процесс спекания начинается при температуре 725 °С в связи с образованием эвтектики в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при данной температуре [247]. В результате спекания на границе раздела фаз как стеклянных гранул цветной стеклотары, так и зерен кварца из отходов обогащения железистых кварцитов образуется монолитная структура с высокими прочностными характеристиками. Разработанная технология запатентована [67].

Прочность при сжатии, микротвердость, морозостойкость определяли по стандартным методикам. Органолептическая оценка показала, что лицевой слой из зеленого, синего и коричневого тарных стекол характеризовался ровным разливом, блеском, равномерной окраской. Эксплуатационные показатели стеклокремнезита представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Эксплуатационные показатели стеклокремнезита

Показатель	Ед. измерения	Значение показателя
Прочность при сжатии	МПа	65,5±1,5
Твердость по Виккерсу	HV	720±10
Морозостойкость	цикл	100
Плотность нижнего слоя	г/см ³	2,46±1,5
Прочность на изгиб	МПа	26±1,5
Водостойкость	гидролитический класс	4/98
Кислотостойкость	%	98,2
Щелочестойкость	%	96,8

После спекания при оптимальной температуре был исследован фазовый состав стеклокристаллического нижнего слоя стеклокремнезита с использованием рентгенофазового анализа. Исследования были проведены на дифрактометре ARL`XTRA. Фазовый состав стеклокристаллического слоя стеклокремнезита показал наличие кварца, гематита и гиперстена (рисунок 5.4).

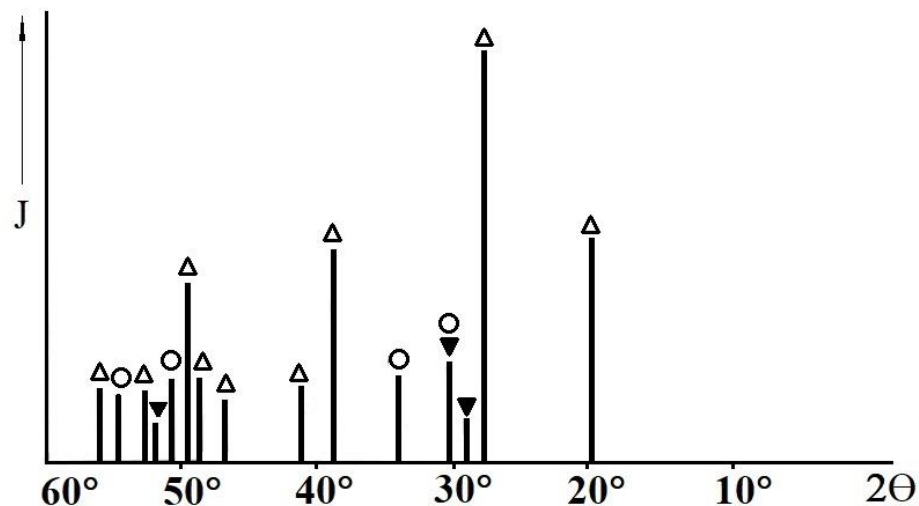


Рисунок 5.4 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма стеклокремнезита: Δ - кварц; $\circ$ – гематит; $\blacktriangledown$ – гиперстен

Главные линии дебаеграммы основных кристаллических фаз стеклокремнезита представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Фазовый состав стеклокристаллического слоя стеклокремнезита

Фазовый состав	Идентифицированные фазы	Главные линии дебаеграммы, нм
Кварц	β -SiO ₂	4,24 Å; 3,35 Å; 2,46 Å; 2,13 Å; 1,67 Å; 1,54 Å; 1,45 Å
Гематит	α -Fe ₂ O ₃	3,68 Å; 2,74 Å; 2,52 Å; 2,20 Å; 1,84 Å; 1,69 Å; 1,48 Å
Гиперстен	MgSiO ₃ ·FeSiO ₃	3,20 Å; 2,89 Å; 1,59 Å; 1,48 Å; 1,38 Å; 1,30 Å
Стеклофаза 10 ± 0,5 % (по массе)	—	—

Как известно, в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ атомы железа встраиваются в структуру стекла с обязательным присутствием атомов натрия при соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O} = 1:1$, причем избыточное количество железа приводит к образованию гематита [248]. В рассматриваемом случае продукты дегидратации жидкого стекла с высоким содержанием Na_2O способствуют интенсивному образованию стеклофазы на поверхности кварцевых зерен и приводят к частичному их растворению. При этом в процессе спекания с образованием жидкой фазы происходит перенасыщение расплава реакционноспособными соединениями железа, в частности FeO . При дальнейшей термической обработке из перенасыщенного расплава образуются новообразования – гематит.

Влияние натриевого жидкого стекла на процессы аморфизации кристаллических фаз отходов обогащения железистых кварцитов КМА при спекании подтверждено данными ИК-спектроскопии. В процессе исследования стеклокристаллического слоя было установлено, что полосы поглощения в области частот 440 – 460; 500 – 520; 770 – 860; 1000 – 1060 и 1410 – 1440 см^{-1} имеют более низкую интенсивность, уширяются и смещаются в низкочастотную область. Это позволило сделать вывод о частичном растворении зерен кварца. Также было установлено, что возросла интенсивность полос поглощения 670, 695 и 1440 см^{-1} , причем отмечено их сужение, что указывает на процессы кристаллизации железо-магниевого силиката гиперстенового состава. Полученные сведения достаточно хорошо согласуются с данными, полученными рядом исследований [244, 249].

Микроструктура стеклокремнезита представлена на рисунке 5.5.

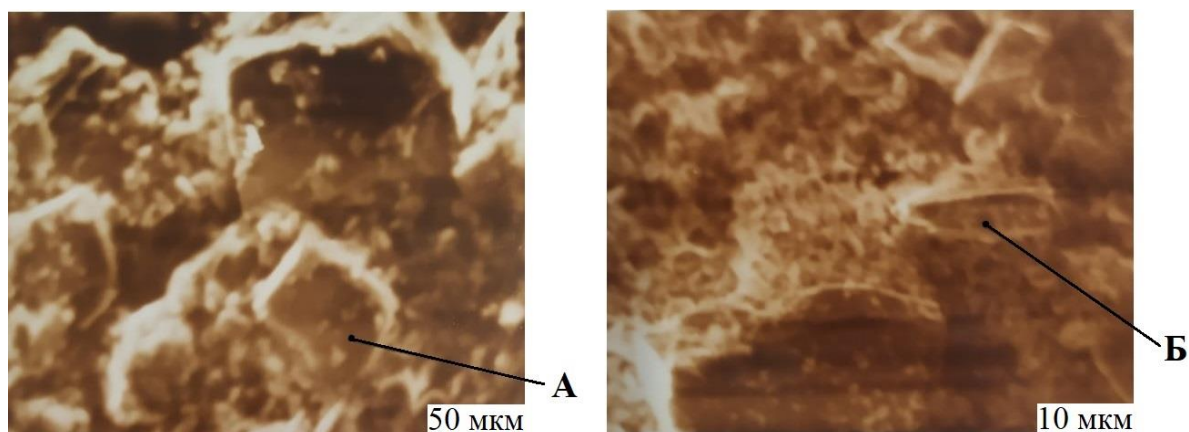


Рисунок 5.5 – Микроструктура стеклокремнезита:

А – кварц; Б – гематит

Разработанная технология стеклокремнезита включает следующие операции, представленные на рисунке 5.6.



Рисунок 5.6 – Технологическая схема получения стеклокремнезита

Для снижения энергозатрат, повышения химической устойчивости и термостойкости были проведены исследования по частичной замене жидкого стекла на колеманит. Колеманит имеет в своем составе оксид бора, который снижает температуру термообработки, повышает химическую устойчивость и термостойкость. Исследования показали, что введение в разработанный

оптимальный состав колеманита в количестве до 4% позволит снизить температуру спекания до 710°C.

Разработанная технология благодаря своей высокой эффективности, энерго- и ресурсосбережению в полной мере является бережливой технологией и рекомендуется к широкому промышленному внедрению.

5.3 Выводы

1. Исследован гранулометрический состав отходов обогащения железистых кварцитов КМА, установлены дифференцированное и интегральное распределение частиц отходов обогащения железистых кварцитов КМА.

2. Установлен фазовый состав отходов обогащения железистых кварцитов КМА, анализ показал, что основной фазой является кварц, а второстепенными минералами являются доломит, магнетит, карбонаты, а также гидрохлорид кальция и гидросиликаты.

3. Исследовано влияние термической обработки на фазовые превращения отходов обогащения железистых кварцитов КМА. Установлено, что остаточная масса после термообработки до 1000°C составляет 97,30%. Наиболее интенсивная потеря массы наблюдается в интервале 600-800°C, что связано с процессами дегидратации карбонатов кальция, магния и доломита.

4. Разработана технология и состав облицовочного материала. Определены такие эксплуатационные показатели облицовочного материала как прочность при сжатии твердость по Виккерсу, морозостойкость, плотность нижнего слоя, прочность при изгибе, водостойкость, кислотостойкость, щелочестойкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги проведенных исследований:

1. Разработана ресурсо-энергосберегающая технология облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя модифицированного NaOH и KOH, облицовочного материалов на основе композиционного вяжущего и материалы на основе стеклобоя и отходов железистых кварцитов КМА.

2. Разработана технология и оптимальные составы облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя в количестве 77,5-80 %, модифицированного NaOH и KOH в количестве 3,0-3,5 %, обеспечивающая получение материалов с прочностью на сжатие 24,16-25,83 МПа и коэффициентов размягчения $K_p=0,89-0,91$.

3. Установлены закономерности структурообразования облицовочного материала, заключающиеся в образовании столбчатых и игольчатых кристаллов, причем столбчатые кристаллы первого типа растут с поверхности механоактивированных частиц стекла до размеров 50-120 мкм в межпоровом пространстве и образуют прочный каркас в материале, и столбчатые кристаллы второго типа размером 2-5 мкм, растут с поверхности механоактивированных частиц стекла.

4. Разработаны технологические параметры огневой полировки облицовочного материала. Установлено, что при огневой полировке высококонцентрированными источниками энергии облицовочного материала образуются микроликвации, обогащенные оксидом кремния, повышается твердость с 489 HV до 539 HV, водостойкость с 4/98 до 3/98, щелочестойкость с 97,1% до 97,5% и кислотостойкость с 98,2% до 98,8 % лицевого слоя, что повышает показатели надежности и долговечности при воздействии агрессивных сред и в условиях истирающих и ударных нагрузок.

Разработана технология облицовочного материала на основе механоактивированного стекла в составе композиционного вяжущего,

включающая совместный помол стеклобоя с портландцементом до удельной поверхности 5900-6450 см²/г с содержанием 30-50 мас. % стекла. Установлено, что в фазовом составе облицовочного материала на основе композиционного вяжущего образуются натриево-кальциевые гидроалюмосиликаты гмеленит $(\text{Na}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и томсонит $\text{NaCaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5. Установлены закономерности формирования фазового состава облицовочного материала на основе стеклобоя и отходов обогащения железистых кварцитов КМА, заключающихся в образовании при спекании жидкой фазы, обогащенной оксидами железа и кристаллизацией из жидкой фазы гематита и гиперстена.

6. Разработанная технология облицовочных материалов на основе стеклобоя и техногенных отходов горнорудной промышленности обеспечивает решение научно-технических задач рециклинга бытовых и промышленных отходов, а также снижает стоимости 1 м² жилья за счет экономии дефицитного сырья и материалов.

Теоретические и практические результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству облицовочных строительных материалов в различных регионах РФ, а также в учебный процесс по подготовке студентов по направлению «Строительство».

Перспективы дальнейших исследований связаны с разработкой технологии и изучением особенностей формирования микроструктуры и фазового состава облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного щелочами и карбонатами в условиях неизотермического нагрева при повышенных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минько, Н.И.* Технологические особенности использования стеклобоя в производстве стекломатериалов / Н.И. Минько, О.А. Добринская // Техника и технология силикатов. – 2019. – Т. 26. – № 1. – С. 9-14.

2. *Минько, Н.И.* Технологические особенности использования вторичных продуктов в производстве силикатных материалов / Н.И. Минько, О.А. Добринская, А.С. Булгаков // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – № 3. – С. 308-314.

3. *Гольцман, Б.М.* Пористые теплоизоляционные материалы на основе различных видов силикатного сырья / Б.М. Гольцман, Е.А. Яценко, В.С. Геращенко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2020. – №1 (205). – С. 55-60.

4. *Шабельская, Н.П.* Применение пеностекла на основе золошлаковых отходов и стеклобоя для получения каталитически активных композиций / Н.П. Шабельская, Е.А. Яценко, Р.П. Медведев [и др.] // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 808-812.

5. *Яценко, Е.А.* Синтез пеностекла с использованием шлаков и глицериновой порообразующей смеси / Е.А. Яценко, Б.М. Гольцман, А.С. Косарев [и др.] // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – №2. – С. 199-205.

6. *Бессмертный, В.С.* Ресурсо- и энергосберегающая технология декорирования стеклоизделий вспенивающимися красками / В.С. Бессмертный, Н.М. Здоренко, М.А. Бондаренко [и др.] // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95. – №9. – С.21-28.

7. *Изотова, И.А.* Исследование влияния плазменной обработки на эксплуатационные свойства композиционных стеклокристаллических материалов / И.А. Изотова, Н.И. Бондаренко, И.Н. Борисов, [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2018. – №3. – С. 75-80.

8. *Лазько, Е.А.* Современные тенденции сбора и переработки стекольного боя / Е.А. Лазько, Н.И. Минько, В.С. Бессмертный, А.А. Лазько

// Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 109-112.

9. *Дорохова, Е.С.* Безусадочный облицовочный материал на основе стеклобоя и колеманита / Е.С. Дорохова, Ф.Е. Жерновой, Н.Ф. Жерновая [и др.] // Стекло и керамика. – 2016. – № 3. – С. 34-37.

10. *Бессмертный, В.С.* Методология разработки состава и прогнозирования свойств композита на основе стекольного боя / В.С. Бессмертный, Ф.Е. Жерновой, Е.С. Дорохова, И.А. Изотова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2015. – № 3. – С. 130-134.

11. Обоснование выбора оптимального способа обезвреживания твердых бытовых отходов жилого фонда в городах России / Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. – М., 2012. – 39 с.

12. *Левитин, Л.Я.* Повышение эффективности работы стекольных заводов при использовании стеклобоя в производстве флоат-стекла / Л.Я. Левитин, В.И. Литвин, В.Д. Токарев, А.В. Ячевский // Стекло и керамика. – 2012. – № 5. – С.4-7.

13. Zippe – вторичная переработка. Рентабельность за счет экономии : [сайт]. – URL: <https://www.zippe.de/en/glass-recycling/> (дата обращения 12.03.2019).

14. *Павлушкина, Т.К.* Использование стекольного боя в производстве строительных материалов / Т.К. Павлушкина, Н.Г. Кисиленко // Стекло и керамика. – 2011. – №5. – С. 27-34.

15. ООО «СтеклоРесурс» : [сайт]. – URL: www.glassbranch.com/sales/servsales/archive/view/ (дата обращения 14.10.2020).

16. ГОСТ 34035-2016 Упаковка стеклянная. Бой для стекловарения. Общие технические условия: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом

Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 7 сентября 2017 г. № 1031-ст: дата введения 2018-06-01. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 13 с.

17. *Miller, I.J.* Uses for waste glass a survey / I.J. Miller, M.D. Bailey // Report. – 1981. – № 2289. – P. 33.

18. *Шестеркин, М.* Стеклобой вместо бетона [Электронный ресурс] – URL: newchemistry.ru/letter.php?n_id=1673 (дата обращения 12.10.2020).

19. *Горлов, Ю.П.* Пути эффективного использования стеклобоя / Ю.П. Горлов, Г.В. Капитонов, Л.Н. Волочиенко, О.К. Потапова // Сб. тр. МИСИ им. В.В. Куйбышева, М.: МИСИ, 1989. – 240 с.

20. *Горлов, Ю.П.* Жаростойкие бетоны на основе композиций из природных техногенных стекол / Ю.П. Горлов, А.П. Меркин, М.И. Зейфман [и др.] – М: Стройиздат, 1986. – 144 с.

21. *Шестеркин, М.Н.* Ячеистый бетон неавтоклавного твердения на основе стеклобоя : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Шестеркин Михаил Николаевич; Моск. гос. строит. ун-т. – Москва, 2002. – 22 с.

22. *Онищук, В.И.* Механизм формирования микроструктуры и твердения искусственного вяжущего вещества / В.И. Онищук, М.В. Месяц, В.А. Дороганов [и др.] // Фундаментальные исследования. Технические науки. – 2013. – №1. – С.413-418.

23. *Онищук, В.И.* Физико-химические аспекты формирования структуры ультрадисперсных стекольных суспензий / В.И. Онищук, Н.Ф. Жерновая // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 3. – С. 104–108.

24. *Кетов, П.А.* Использование вяжущих свойств дисперсных силикатных стекол при утилизации стеклобоя / П.Л. Кетов, В.С. Корзанов, С.И. Пузанов // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 2-3.

25. *Орлов, Д.Л.* Пеностекло – теплоизоляционный материал XXI века / Д.Л. Орлов // Стекло мира. – 2003. – № 2. – С. 69.

26. *Осипов, А.Н.* Пеностекло – эффективный теплоизоляционный материал / А.Н. Осипов // Glass Russia. Стекло. – 2010. – № 6. – С. 30.

27. *Кетов, А.А.* Опыт производства пеностеклянных материалов из стеклобоя / А.А. Кетов, И.С. Пузанов, Д.В. Саулин // Строительные материалы. – 2007. – №3. – С. 70-72.

28. Патент № 2167112 Российская Федерация, МПК C03C 11/00 (2006.01), C03B 19/08 (2006.01). Способ получения пеностекла: № 2000111848/03 : заявл. 15.05.2000 : опубл. 20.05.2001 / Кетов А.А., Пузанов А.И., Пузанов И.С., Пьянков М.П., Саулин Д.В. – 6 с.

29. Патент № 2225373 Российская Федерация, МПК C03C 11/00 (2006.01), C04B 18/02 (2006.01), C04B 28/26 (2006.01). Способ получения блоков пеносиликата: № 2002123820/03 : заявл. 6.09.2002 : опубл. 10.03.2004 / Кетов А.А., Пузанов И.С., Пьянков М.П., Саулин Д.В. – 8 с.

30. Патент № 46751 U1 Российская Федерация, МПК C03C 11/00 (2000.01). Комплексная технологическая линия производства пеносиликатных материалов: № 2005103582/22 : заявл. 14.02.2005 : опубл. 27.07 2005 / Кетов А.А., Пузанов И.С., Пьянков М.П., Россомагина А.С., Саулин Д.В. – 14 с.

31. Компания «СТЭС-Владимир»: [сайт] – 2020 – URL: a-stess.com/product/ (дата обращения 14.12.2020).

32. *Зотов, С.Н.* Исследование влияния различных видов стеклобоя на свойства керамических изделий/ С.Н. Зотов // Труды НИИ Стройкерамики. – М.: 1986. – Вып. 58. – С. 24-25.

33. Авторское свидетельство № 30061 Болгария, МКИ C03B 17/00. Способ получения декоративных стеклянных деталей из отходов стекла.

34. *Low, N.M.* Новые строительные материалы на основе природной слюды и стекольных отходов / N.M. Low // Реферативная информация. Стекольная промышленность. – 1983. – Вып. 1. – Сер. 9. – С.4.

35. *Демидович, Б.К.* Новая технология производства отделочного материала из стекла / Б.К. Демидович // Экспресс-информация. Стекольная промышленность. Отечественный опыт. – 1985. – Сер. 9. – Вып. 7. – С. 9.

36. *Демидович, Б.К.* Производство пенодекора – облицовочного материала из вспененного стекла / Б.К. Демидович // Экспресс-информация. Стекольная промышленность. – 1985. – Вып. 9. – С. 6.

37. *Лясин В.Ф.* Облицовочные стеклянные и стеклокристаллические материалы/ В.Ф. Лясин, П.Д. Саркисов. – М.: Высшая школа, 1988. – 146 с.

38. Экстрагранит – облицовка XXI века // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI в. – 1998. – №2. – С. 6.

39. *Щеглова, М.Д.* Декоративно-облицовочные плитки на основе отходов стекла / М.Д. Щеглова // Реферативный сборник ВНИИЭСМ «Использование промышленных отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды». – 1988. – Сер. 11. – Вып. 8. – С. 19.

40. *Гомозова, В.Г.* Облицовочные плиты из марблита на основе отходов производства/ В.Г. Гомозова // Стекло и керамика. – 1989. – №5. – С. 7.

41. *Жималов, А.Б.* Разработка состава и технологии теплоизоляционного материала «кремнепор» : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Жималов Александр Борисович; Гос. НИИ стекла – М. – 1988. – 24 с.

42. *Павлушкина, Т.К.* Цветные декоративные облицовочные материалы на основе стекла / Т.К. Павлушкина // Glass Russia Стекло. – 2011. – №1. – С. 16-18.

43. Патент № 69514 U1 Российская Федерация, МПК C03C 6/02 (2006.01), B44C 5/04 (2006.01). Декоративная облицовочная плитка: № 2007126402/22 : заявл. 12.07.2007 : опубл. 27.12.2007 / Павлушкина Т.К., Лимитовский В.В., Морозова И.В. – 11 с.

44. Патент № 47003 U1 Российская Федерация, МПК C03C 17/04 (2006.01) Декоративная облицовочная плитка: № 2004137172/22 : заявл. 21.12.2004 : опубл. 10.08.2005 / Игнатов С.В., Кулаков И.В., Павлушкина Т.К., Рыженков С.И. – 10 с.

45. Патент № 96117 U1 Российская Федерация, МПК C03C 17/04. Стекланная декоративная облицовочная плитка: № 2009139991/03 : заявл. 30.10.2009 : опубл. 20.07.2010 / Павлушкина Т.К., Банюк Я.Э., Морозова И.В., Игнатов С.В. – 11 с.

46. *Минько, Н.И.* Пеностекло – современный эффективный неорганический теплоизоляционный материал / Н.И. Минько, О.В. Пучка, Е.И. Евтушенко [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6-4. – С. 849-854.

47. *Пучка, О.В.* Высокоэффективные теплоизоляционные материалы на основе техногенного сырья / О.В. Пучка, С.В. Сергеев, С.С. Вайсера, Н.В. Калашников // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2013. – № 2. – С. 51-55.

48. *Минько, Н.И.* Пеностекло. Научные основы и технология: монография / Н.И. Минько, О.В. Пучка, В.С. Бессмертный, С.В. Семененко, В.Б. Крахт, Р.Г. Мелконян. – Воронеж: Научная книга, 2008. – 168 с.

49. *Пучка, О.В.* Новый композиционный теплоизоляционный материал на основе пеностекла с покрытием на лицевой поверхности / О.В. Пучка, М.Н. Степанова, А.А. Кузьменко // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2007. – № 9. – С. 16-19.

50. *Бессмертный, В.С.* Пеностекло с защитно-декоративным покрытием / В.С. Бессмертный, О.В. Пучка, В.Б. Крахт, О.Н. Бахмутская, Л.Н. Вискребенец, Н.Н. Зимовина // Фундаментальные исследования. – 2009. – №1. – С. 21-23.

51. *Минько, Н.И.* Композиционный теплоизоляционный материал с защитно-декоративным покрытием по лицевой поверхности / Н.И. Минько, О.В. Пучка, М.Н. Степанова // Стекло и керамика. – 2009. – №2. – С. 3-5.

52. *Лесовик, В.С.* Новое поколение строительных композитов на основе пеностекла / В.С. Лесовик, О.В. Пучка, С.С. Вайсера, М.Ю. Елистраткин // Строительство и реконструкция. – 2015. – № 3 (59). – С. 146-154.

53. *Вайсера, С.С.* Эффективные акустические стеклокомпозиты / С.С. Вайсера, О.В. Пучка, В.С. Лесовик [и др.] // Строительные материалы. – 2016. – № 6. – С. 28-31.

54. *Вайсера, С.С.* Управление процессом структурообразования как фактор формирования стеклокомпозитов функционального назначения / С.С. Вайсера, О.В. Пучка, В.С. Лесовик, С.В. Сергеев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 3. – С. 15-24.

55. *Ефимов, Н.Н.* Экологические аспекты и проблемы утилизации и рециклинга золошлаковых отходов тепловых электростанций / Н.Н. Ефимов, Е.А. Яценко, В.А. Смолий [и др.] // Экология промышленного производства. – 2011. – № 2. – С. 40-44.

56. *Яценко, Е.А.* Синтез теплоизоляционных материалов на основе шлаковых отходов ТЭС / Е.А. Яценко, В.А. Рытченкова, О.С. Красникова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Сер. Технические науки. – 2010. – № 2 (154). – С. 59-62.

57. *Яценко, Е.А.* Ресурсосберегающая технология теплоизоляционно-декоративного стеклокомпозиционного материала на основе золошлаковых отходов / Е.А. Яценко, А.П. Зубехин, В.А. Смолий [и др.] // Стекло и керамика. – 2015. – № 6. – С. 34- 38.

58. *Puchka, O.V.* A New-Generation Heat-Insulating Constructional Glass Composite / O.V. Puchka, V.S. Lesovik, N.I. Min'ko, S.S. Vaysera, M.A. Frolova // Research Journal of Applied Sciences. – 2014. – Т. 9. – № 10. – P. 674-679.

59. *Lesovik, V.S.* Reduction of energy consumption of thermal insulation materials / V.S. Lesovik, O.V. Puchka, S.S. Vaisera // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – Т. 10. – № 19. – P. 40599-40602.

60. *Пучка, О.В.* Использование вторичных техногенных отходов для получения тепло- и звукоизоляционных материалов на основе стекла

[Электронный ресурс] / О.В. Пучка, А.А. Кузьменко, М.Н. Степанова. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова № 13,14,15 III Международная научно-практическая конференция. Проблемы экологии: наука, промышленность, образование. – Белгород.: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова. 2006. – 1 электрон. опт. Диск (CD-ROM).

61. Патент № 2417170 Российская Федерация, МПК C03C 11/00 (2006.01), C03B 19/08 (2006.01). Способ получения блочного пеностекла: № 2009104671/03 : заявл. 11.02.2009 : опубл. 27.04.2011 / Бессмертный В.С., Симачев А.В., Дюмина П.С., Пучка О.В., Маслов А.А., Степанова М.Н. – 6 с.

62. Патент № 2467963 Российская Федерация, МПК C03C 11/00 (2006.01). Способ получения покрытий на блочном пеностекле: № 2011111496/03 : заявл. 25.03.2011 : опубл. 27.11.2012 / Бессмертный В.С., Пучка О.В., Стадничук В.И., Минько Н.И., Семененко С.В., Панасенко В.А., Ткаченко О.И., Лазько Е.А. – 6 с.

63. Патент № 24850058 Российская Федерация, МПК C03B 19/08 (2006.01), C03C 11/00 (2006.01). Способ получения теплоизоляционного облицовочного материала на основе пеностекла: № 2011145010/03 : заявл. 07.11.2011 : опубл. 20.06.2013 / Пучка О.В., Бессмертный В.С., Степанова М.Н., Сергеев С.В., Калмыкова Е.В. – 5 с.

64. Кузьмина, О.В. Методологические принципы синтеза пеностеклокристаллических материалов по низкотемпературной технологий / О.В. Казьмина, В.М. Верещагин // Строительные материалы. – 2014. – № 98. – С. 41-45.

65. Патент № 2530151 Российская Федерация, МПК C03B 19/08 (2006.01), C03C 11/00 (2006.01). Способ получения блочного термостойкого пеностекла: № 2013130436/03 : заявл. 02.07.2013 : опубл. 10.10.2014 / Минько Н.И., Евтушенко Е.И., Бессмертный В.С., Пучка О.В., Долматова Н.В., Бондаренко Н.И. – 7 с.

66. Жерновая, Н. Ф. Исследование материалов, полученных спеканием в системе «глина – стеклобой» / Н.Ф. Жерновая, Е.А. Дороганов, Ф.Е.

Жерновой, И.Н. Степина // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2013. – № 1. – С. 20-23.

67. Патент № 2580855 Российская Федерация, МПК C03B 19/09 (2006.01). Способ получения стеклокремнезита на основе отходов горнодобывающей промышленности: № 2015107584/03 : заявл. 04.03.2015 : опубл. 10.04.2016 / Бессмертный В.С., Здоренко Н.М., Бондаренко Н.И. [и др.] – 7 с.

68. Семененко, С.В. Стеновая керамика на основе техногенных отходов промышленности (новые составы и технология плазменной обработки) / С.В. Семененко, В.С. Бессмертный, О.Н. Соколова. – Воронеж: Научная книга, 2006. – 128 с.

69. Бессмертный, В.С. Получение защитно-декоративных покрытий на стеновых материалах методом плазменного оплавления: монография / В.С. Бессмертный, Н.И. Бондаренко, И.Н. Борисов, Д.О. Бондаренко. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – 104 с.

70. Патент № 2565296 Российская Федерация, МПК C03B 19/10 (2006.01). Способ получения стержней для получения стеклометаллических микрошариков: № 2014113028/03 : заявл. 03.04.2014 : опубл. 20.10.2015 / Бессмертный В.С., Кротова О.Г., Антропова И.А. [и др.] – 6 с.

71. Патент № 2542006 Российская Федерация, МПК C03C 12/02 (2006.01). Состав шихты для получения композиционных стеклометаллических микрошариков: № 2013155424/03 : заявл. 12.12.2013 : опубл. 20.02.2015 / Бессмертный В.С., Кротова О.Г., Антропова И.А. [и др.] – 6 с.

72. Шеховцов, В.В. Свойства полых стеклянных микросфер, полученных в пропановоздушном факеле / В.В. Шеховцов, О.В. Казьмина, Н.К. Скрипникова [и др.] // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96. – №94 (1144). – С. 3-11.

73. Беляева, А.В. Получение полых микросфер из порошка боя лампового стекла / А.В. Беляева, О.В. Казьмина // В сборнике: Актуальные

вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. Сборник материалов IX Всероссийской конференции, посвященной 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова. – Чебоксары, – 2022. – С. 85-86.

74. *Бессмертный, В.С.* Инновационная технология получения защитно-декоративных покрытий на древесине и изделий из неё / В.С. Бессмертный, С.Н. Зубенко, И.А. Антропова [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 5. – С. 181.

75. *Бессмертный, В.С.* Получение защитно-декоративных покрытий на изделиях на основе древесины методом плазменного напыления / В.С. Бессмертный, А.А. Ляшко, И.А. Антропова, В.А. [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. – № 12. – 101 с.

76. *Салахов, А.М.* Использование промышленных отходов нефтехимического комплекса в технологии строительной керамики / А.М. Салахов, Р.Р. Кабиров [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 14. – С. 81-83

77. *Макарова, Е.Е.* Реализация рециклирования отходов стекловолокна на базе двойных технологий для предприятий производства теплоизоляционных изделий / Е.Е. Макарова // В сборнике: Техносферная безопасность, надежность, качество, энерго- и ресурсосбережение. Материалы 21 Международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 391-399.

78. *Крохин, В.П.* Декорирование стекла и изделий из него методом плазменного напыления / В.П. Крохин, В.С. Бессмертный, В.А. Панасенко [и др.] // Стекло и керамика. – 1999. – № 3. – С. 12-14.

79. *Бессмертный, В.С.* Плазменное стержневое декорирование сортовой посуды / В.С. Бессмертный, В.П. Крохин, В.А. Панасенко, Н.А. Дрижд [и др.] // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 21-22

80. *Бессмертный, В.С.* Энерго- и ресурсосберегающая технология получения декоративных покрытий на листовых стеклах / В.С. Бессмертный, Н.И. Бондаренко, Д.О. Бондаренко [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2020. – № 4. – С. 44-47.

81. *Бессмертный, В.С.* Композиционный стеклокристаллический материал на основе стеклобоя и колеманита / В.С. Бессмертный, М.А. Бондаренко, Н.М. Здоренко [и др.] // *Материаловедение*. – 2022. – № 4. – С. 27-34.

82. *Бессмертный, В.С.* Исследование дегидратации колеманита в неизотермических условиях / В.С. Бессмертный, М.А. Бондаренко, О.В. Пучка [и др.] // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. – 2021. – № 3. – С. 97-106.

83. *Bessmertnyi, V.S.* Energy-saving technology of assorted glassware decoration by plasma spraying / V.S. Bessmertnyi, N.M. Zdorenko, V.M. Vorontsov [et al.] // *Glass and Ceramics* – 2022. – Vol. 78. – P. 356–361.

84. *Бондаренко, Н.И.* Облицовочные и декоративные материалы на основе стеклянных бытовых отходов / Н.И. Бондаренко, Д.О. Бондаренко, М.А. Бондаренко, Е.А. Дороганов // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. – 2019. – № 11. – С. 79-85.

85. *Бессмертный, В.С.* Плазменная технология получения стекломикрошариков на основе боя тарных и сортовых стекол / В.С. Бессмертный, Н.И. Минько, М.А. Бондаренко, Д.В. Кочурин // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. – 2022. – № 62(88). – С. 16-20.

86. *Bessmertnyi, V.S.* Plasma technology for glass-microspheres production based on ferruginous quartzite tailings of the KMA / V.S. Bessmertnyi, N.M. Zdorenko, M.A. Bondarenko [et al.] // *Glass and Ceramics*. – 2021. – Vol. 78. № 7-8. – P. 271-278.

87. *Bessmertnyi, V.S.* Glass micro balls based on glass domestic waste for road construction / V.S. Bessmertnyi, M.A. Bondarenko, V.A. Klimenko, A.V. Olisov, L.L. Bragina // *Materials Science Forum.* – 2021. – Vol. 1017. – P. 111-121.

88. *Бондаренко, Н.И.* Энергосберегающая технология получения стеклокремнезита на основе стеклянных бытовых отходов / Н.И. Бондаренко, М.А. Бондаренко, Д.В. Кочурин // В сборнике: ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НАУКИ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ. Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 16-22.

89. *Бондаренко, Н.И.* Инновационная энергосберегающая технология получения стеклокремнезита с декоративным покрытием / Н.И. Бондаренко, В.С. Бессмертный, М.А. Бондаренко // В сборнике: Промышленное развитие России: проблемы, перспективы. Сборник статей по материалам XVII Международной научно-практической конференции преподавателей, ученых, специалистов, аспирантов, студентов. Мининский университет. – 2019. – С. 219-223.

90. *Bessmertnyi, V.S.* Glass-silica based on glass household waste and waste from enrichment of ferruginous quartzites of the kursk magnetic anomaly / V.S. Bessmertnyi, A.V. Makarov, N.I. Bondarenko [et al.] // *Glass and Ceramics* – 2020. – Vol. 77. № 7-8. С. 303-306.

91. Патент № 2789529 Российская Федерация, МПК C03B 19/09 (2006.01). Способ получения стеклокремнезита на основе техногенных отходов промышленности: № 2022122969: заявл. 26.08.2022 : опубл. 06.02.2023 / Бессмертный В.С., Бондаренко М.А., Минько Н.И., Кочурин Д.В., Варфоломеева С.В., Макаров А.В., Черкасов А.В., Дороганов В.А. – 7 с.

92. Патент № 2789530 Российская Федерация, МПК C03B 19/09 (2006.01). Стеклокремнезит на основе техногенных отходов промышленности: № 2022122970 : заявл. 26.08.2022 : опубл. 06.02.2023 / Бессмертный В.С., Бондаренко М.А., Минько Н.И., Кочурин Д.В., Варфоломеева С.В., Макаров А.В., Черкасов А.В., Дороганов В.А. – 6 с.

93. Патент №2788196 Российская Федерация МПКС03В 19/09 (2006.01). Состав шихты для производства стеклокремнезита: № 2022122972 : заявл. 26.08.2022 : опубл. 17.01.2023 / Бессмертный В.С., Воронцов В.М., Бондаренко М.А., Пучка О.В., Черкасов А.В., Бурлаков Н.М., Макаров А.В., Варфоломеева С.В. – 5 с.

94. Патент № 2788232 Российская Федерация, МПК С03В 19/09 (2006.01). Способ получения стеклокремнезита: № 2022122971 : заявл. 26.08.2022 : опубл. 17.01.2023 / Бессмертный В.С., Воронцов В.М., Бондаренко М.А., Пучка О.В., Черкасов А.В., Бурлаков Н.М., Макаров А.В., Бондаренко С.Н. – 6 с.

95. Химическая технология стекла и ситаллов / М.В. Артамонова; М.С. Асланова, И.М. Бужинский и др. Под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

96. Физико-химические основы производства оптического стекла / И. М. Бужинский, Л. И. Демкина, К. С. Евстропьев [и др.]. Под ред. Демкиной Л.И. – Л.: «Химия». Ленингр. отд-ние. 1976. – 456 с.

97. Химическая устойчивость силикатных стекол / М.А. Безбородов – Минск: Наука и техника, 1972. – 304 с.

98. Технология строительного и технического стекла / В.В. Полляк, П.Д. Саркисов, В.Ф. Солинов, М.А. Царипын – М.: Стройиздат. 1983. – 432 с.

99. *Лавров, Р.В.* Модификация синтетического сырьевого материала на основе гидроксида натрия для получения стекла / Р.В. Лавров, Д.С. Рассенко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – № 8. – С 86-91.

100. *Минько, Н.И.* Гидроксид натрия в стекольной промышленности / Н.И. Минько, Р.В. Лавров // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 53-57.

101. Патент № 2714415 Российская Федерация, МПК С03В 1/00 (2006.01). Способ подготовки шихты для щелочно-силикатного стекла: № 2019112334 : заявл. 23.04.2019 : опубл. 14.02.2020 / Лавров Р.В., Кузьменко А.П., Миронович Л.М., Дьяков А.О., Мьо М.Т., Родионов В.Л. – 11 с.

102. Патент № 2597008 Российская Федерация, МПК C03B 1/00 (2006.01), C03C 1/02 (2006.01). Сырьевой концентрат и шихта для производства силикатного стекла: № 2015135608/03 : заявл. 24.08. 2015 : опубл. 10.09.2016 / Лавров Р.В. – 5 с.

103. Патент № 2152363 Российская Федерация. МПК C03B1/00 (2006.01), C03C1/02 (2006.01). Сырьевой концентрат для производства стекла и керамики и способ его получения: № 99112670/03 : заявл. 18.06.1999 : опубл. 10.07.2000 / Молчанов В.Н., Поляков В.Н., Демидов И.А., Скрипкин В.Е. – 4 с.

104. Патент № US3817776 Франция, МПК C03B1/02; C03C1/02. Granular free-flowing material for use in the manufacture of glass: № US00886640A : заявл. 19.12.1969 : опубл. 18.06.1974 / Gringras Michel [Электронный ресурс]. URL: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=US&NR=3817776A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19740618&DB=&locale=en> EP (дата обращения 28.04.2021)

105. Патент № GB1411257 США, МПК C03B1/00; C03B3/00; C03C1/00; ПК C03B1/00; C03B3/00; C03C1/00; C03C1/02; C03C6/04. Glass manufacture опубл. 22.10.1975 / Ppg industries inc.; [Электронный ресурс]. URL: https://world-wide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=GB&NR=1-411257_A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19751022&DB=&locale=en EP (дата обращения: 12.04.2021)

106. *Марченко, Е.И.* Новые синтетические сырьевые материалы для производства силикатного стекла / Е.И. Марченко, Р.В. Лавров // II Международная научно-техническая конференция «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды» Сборник тезисов. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2017. – С. 133-136.

107. *Дьяков, А.О.* Интенсификация процессов стеклообразования стекловидных щелочных силикатов / А.О. Дьяков, Р.В. Лавров //

Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии - 2018. Международная научно-практическая конференция. Сборник тезисов. Юго-Западный университет. – 2018. – С. 94-98.

108. Патент № GB1411257 CA, МПК C03B1/00; C03B3/00; C03C1/00; ПК C03B1/00; C03B3/00; C03C1/00; C03C1/02; C03C6/04. Glass manufacture / Ppg industries inc.; опубли. 22.10.1975, [Электронный ресурс]. URL: <https://world-wide.espacenet.com/publicationDetails/bib-lio?I=O&ND=3&adjacent=true&lo-cate=enEP&FT=D&date=19751022&CC=GB&NR=1411257A&KC=A> (дата обращения: 14.05.2019)

109. *Lavrov, R.V.* A Novel Method for Preparing a Batch of Silicate Glasses Using Sodium and Potassium Hydroxides / R.V. Lavrov, L.M. Mironovich // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – Iss. 2. – Pp. 145-151.

110. *Лавров, Р.В.* Особенности процессов стеклообразования при использовании гидроксидов металлов : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Лавров Роман Владимирович; Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2015. – 21 с.

111. Зиз. № 2007131721 Российская Федерация, МПК C03B1/00. Щелочной концентрат для получения стекла и способ его применения с целью снижения атмосферных выбросов углекислоты и твердых составляющих шихты / Молчанов В.Н., Лавров Р.В.; опубли. 27.02.2009; [Электронный ресурс]. URL: <http://new.fips.ru/register-doc-view/fipsservlet?DB-RUPAT&Doc-Number=2007131721&TypeFile-html> (дата обращения: 12.05.2022)

112. *Лавров, Р.В.* Использование гидроксида натрия для получения стекловидных щелочных силикатов / Р.В. Лавров, Е.Г. Кликин, Л.Б. Новиков // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, –2019. – № 7. – С. 95-101.

113. *Фирстов, А. П.* Молекулярная структура жидкого стекла / А.П. Фирстов // НАУКА – ОБРАЗОВАНИЕ – ПРОИЗВОДСТВО : Опыт и

перспективы развития : сборник материалов XIV Международной научно-технической конференции, посвященной памяти доктора технических наук, профессора Е. Г. Зудова (8–9 февраля 2018 г.) : в 2-х т. – Т. 1: Горно-металлургическое производство. Машиностроение и металлообработка. – Нижний Тагил : НТИ (филиал) УрФУ. – 2018. – С. 126-129.

114. *Гороховский, А.В.* Теплоизоляционный материал на основе боя стекла, подвергнутого механохимической активации / А.В. Гороховский, Д.В. Мещеряков, И.Н. Бурмистров [и др.] // Стекло и керамика. – 2010. – № 1. – С. 6-9.

115. *Гороховский, А.В.* О природе кислотных центров поверхности промышленных силикатных стекол типа оконного / А.В. Гороховский // Физика и химия стекла. – 1988. – Т. 4. – № 5. – С. 739-743.

116. *Зайцева, Е.И.* Строительные безобжиговые композиты на основе боя технических стекол / Е.И. Зайцева // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – № 4. – С. 26-31.

117. *Bessmertnyi, V.S.* Facing building material based on mechanically activated cullet modified with sodium hydroxide / V.S. Bessmertnyi, N.M. Zdorenko, N.I. Min'ko [et al.] // Glass and Ceramics – 2023. – Vol. 80. – № 5-6. – P. 195-200.

118. Патент № 2786468 Российская Федерация, МПК C04B 28/26, C04B 40/00, C04B 111/27. Способ получения стеклощелочного вяжущего: № 2022116572 : заявл. 20.06.2022 : опубл. 21.12.2022 / Воронцов В.М., Бессмертный В.С., Баранова А.С., Черкасов А.В., Бондаренко М.А. – 5 с.

119. Патент № 2778880 Российская Федерация, МПК C04B 28/26, C04B 111/27. Стеклощелочное вяжущее: № 2021134166 : заявл. 23.11.2021 : опубл. 30.08.2022 / Воронцов В.М., Бессмертный В.С., Баранова А.С., Черкасов А.В., Бондаренко М.А. – 6 с.

120. *Липатьева, Т.О.* Управление процессом жидкостного лазерно-индуцированного травления кварцевого стекла / Т.О. Липатьева, А.С. Липатьев, Я.В. Кулакова, [и др.] // Стекло и керамика. – 2021. – № 9. – С. 3-8.

121. Qi, J. Femtosecond laser induced selective etching in fused silica: optimization of the inscription conditions with a high-repetition-rate laser source / J. Qi, Z. Wang, J. Xu [et al.] // Optics express. – 2018. – V. 26. – №. 23 – P. 29669-29678.
122. Cao, X.W. Liquid-assisted femtosecond laser precision-machining of silica / X.W. Cao, Q.D. Chen, H. Fan [et al.] // Nanomaterials. – 2018. – V. 8. – № 5. – P. 287.
123. Ross, C.A. Optimisation of ultrafast laser assisted etching in fused silica / C.A. Ross, D.G. MacLachlan, D. Choudhury, R.R. Thomson // Optics express. – 2018. – V. 26, – № 19. – P. 24343-24356.
124. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203-216.
125. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов – М.: Недра, 1988. – 208 с.
126. Механические методы активации химических процессов– 2-е изд. перераб. и доп. / Е.Г. Аввакумов – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
127. Физические и химические свойства тонко-диспергированных минералов В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов – М.: Недра, 1981. – 161 с.
128. Физика измельчения / Г.С. Ходаков – М.: Наука, 1972. – 307 с.
129. Takecs, L. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills / L. Takecs, J.S. McHenry // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41. – P. 5246-5249.
130. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В.В. Болдырев – Новосибирск: Наука, 1983. – 65 с.
131. Burns, J.N. Transformation of calcite to aragonite by grinding / J.N. Burns, M.A. Bredig // J. Chem. Phys. – 1956. – V. 25. – P. 1291-1295.
132. Nordswood, D.O. Transformation of vaterite to calcite during grinding / D.O. Nordswood, D. Lewis // Amer. Mineralogist. – 1968. – V. 53. – P. 2089-2090.
133. Тонкое измельчение строительных материалов / Г.С. Ходаков – М.: Издательство литературы по строительству, 1972. – 239 с.

134. Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. науч. тр.; под ред. Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 225 с.

135. *Balaz, P.* Fine milling in applied mechanochemistry / P. Balaz, E. Dutcova // Minerals Engineering. – 2009. – V. 22. – P. 681-694.

136. *Болдырев, В.В.* Механохимия твердых неорганических веществ / В.В. Болдырев, Е.Г. Аввакумов // Успехи химии. – 1971. – Т. XL. – Вып. 10. – С. 1835 - 1856.

137. *Казьмина, О.В.* Физико-химические закономерности получения пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземистого и алюмосиликатного сырья: специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Казьмина Ольга Викторовна; Томский политехнический университет. – Томск, 2010. – 350 с.

138. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / Ю.Г. Фролов – М.: Химия, 1988. – 464 с.

139. Карапетян, К.Г. Технология удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол: специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Карапетян Кирилл Гарегинovich. – Санкт-Петербург, 2020. – 40 с.

140. *Кузьмичева, И.Г.* Разновидность стеклобетона / И.Г. Кузьмичева, А.А. Ишутин, А.П. Овчинникова // В сборнике: Современные технологии: актуальные вопросы, достижения и инновации сборник статей XVII Международной научно-практической конференции. – 2018. – С. 92-94.

141. *Ишутин, А.А.* Разнообразие видов бетона / А.А. Ишутин // Молодежь и системная модернизация страны – 2017: материалы 2-ой Международной научной конференции студентов и молодых ученых, Курск. – 2017. – С. 270-272.

142. *Бондаренко, Д.О.* Технология композиционного отделочного материала, модифицированного низкотемпературной плазмой: специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Бондаренко Диана Олеговна. – Белгород, 2018. – 21 с.

143. *Кузьмичева, И.Г.* Исследование свойств бетона с добавлением резиновой крошки / И.Г. Кузьмичева, А.А. Ишутин // Современные проблемы в строительстве: постановка задач и пути их решения – 2017: материалы ежегодной Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Курск. – 2017.

144. *Григорьев, Д.О.* Применение экологически чистого строительного материала - стеклобетона - в строительстве частного сектора / Д.О. Григорьев, А.А. Караваев // Регулирование земельно-имущественных отношений в России: правовое и геопространственное обеспечение, оценка недвижимости, экология, технологические решения. – 2018. – Т. 1. – С. 133-136.

145. Лом стекла (стеклобой) – виды и описание боя стекла [Электронный ресурс] // Всероссийский журнал о металлоломе и вторсырье. – [сайт] – 2016 – URL: <http://xlom.ru/nemetal-lom/lom-stekla-stekloboj-vidy-i-opisanie-boya-stekla/> (дата обращения 17.03.2022).

146. *Пузанов, С.И.* Особенности использования материалов на основе стеклобоя как заполнителей портландцементного бетона / С.И. Пузанов // Строительные материалы. – 2007. – С. 2-4.

147. *Плис, Р.В.* Использование отходов стекла в качестве заполнителей портландцементного бетона / Р.В. Плис, Ж.А. Шахмов // Велес. – 2017. – № 12-1 (54). – С. 31-39.

148. *Саулин, Д.В.* Исследование щелочесиликатного взаимодействия пеностекольных наполнителей с цементным вяжущим / Д.В. Саулин, А.В. Рожкова // Вестник Пермского национального исследовательского

политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2017. – № 1. – С. 89-105.

149. *Трамбовецкий, В.П.* Новые подходы к технологии бетона и перспективы его развития / В.П. Трамбовецкий // Технология бетонов. – 2013. – № 4. – С. 37-39.

150. *Матар, П.Ю.* Пустотелые стеновые бетонные блоки с рециклированными заполнителями и стеклом / П.Ю. Матар, В.Б. Петропавловская, Т.Р. Баркая, М.Ф. Байсари, Л.С. Эль-Хасанийе // Строительные материалы. – 2016. – С. 69-75.

151. *Liang, H.* Use of waste glass as aggregate in concrete / H. Liang, H. Zhu, E.A. Byars // 7th UK Care Annual General Meeting. UK Chinese Association of Resources and Environment. Greenwich. – 2007. – P. 1-7.

152. *Ucol-Ganiron, T.Jr.* Recycled window glass for non-load bearing walls / T.Jr. Ucol-Ganiron // International Journal of Innovation, Management and Technology. – 2012. – Vol. 3. – №. 6. – P. 725-730.

153. Clean Washington Center (CWC). Best practices in glass recycling: Recycled glass in Portland cement concrete. – November 1996. – P. 1-2.

154. *Meyer, C.* Concrete with waste glass as aggregate / C. Meyer, N. Egosi, C. Andela // Proceedings of the International Symposium Concrete Technology Unit of ASCE and University of Dundee «Recycling and Re-use of Glass Cullet». 19-20 March 2001. – 9 p.

155. Влияние заполнителей на свойства бетонов / Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1979. – 224 с.

156. *Bazant, Z.P.* Fracture Mechanics of ASR in Concretes with Waste Glass Particles of Different Sizes / Z.P. Bazant, G. Zi, C. Meyer // Journal of Engineering Mechanics, ASCE. – 2000. – Vol. 126. – P. 226-232.

157. *Jin, W.* Glascrete -Concrete with Glass Aggregate / W. Jin, C. Meyer, S. Baxter // ACI Materials Journal. – 2000. – V. 97. – №. 2. – P. 208-213.

158. Meyer, C. Recycled glass-from waste material to valuable resource // Recycling and reuse of glass cullet. – Thomas Telford Publishing, – 2001. – P. 1-10.

159. Патент № WO9816483 Франция. C04B5/06; C04B14/22; C04B18/02; C04B28/02; C04B5/00; C04B14/02; C04B18/00; C04B28/00. Compositions for use in concrete and concrete products obtained therefrom : заявл. 16.10.1997 : опубл. 23.04.1998 / Leed C.J. – 26 с.

160. Патент № JP1103970 Япония. C04B22/08; C04B41/50; C04B41/65; C04B22/00; C04B41/45; C04B41/60. Method for preventing deterioration of hardened concrete / Takakura Makoto, Hori Takahiro, Sakaguchi Yuriko, Nakamura Yuji. опубл. 21.04.1989.

161. Патент № JP2002173380 Япония. C04B41/50; C04B41/45. Method of suppressing alkaline aggregate reaction in concrete structure / Kaneyoshi Akihiko, Sato Takayuki, Tokuno Toshimi, Iwata Isao, Kawai Atsushi, Tanimuro Hirohisa, Yamanochi Tomoyuki, Noda Akira, Yamada Nobuyuki. опубл. 21.06.2002.

162. Патент № JP2005060144 Япония. C04B41/65; E04G23/02; C04B41/60; E04G23/02. Method and apparatus for performing suppression of alkali-aggregate reaction, and the like concrete structure, and packer used in the apparatus / Tokuno Takeshi. опубл. 10.03.2005.

163. Патент № JP2005248637 Япония. E04G23/02; E04G23/02. Method for suppressing alkali aggregate reaction in concrete structure and packer / Tokuno Takechi. опубл. 15.09.2005.

164. Патент № 6344081 США. C04B14/22; C04B20/02; C04B28/02; C04B14/02; C04B20/00; C04B28/00. Concrete composition : заявл. 25.04.2000 : опубл. 05.02.2002 / Pelot J.E, Hutchens H.W., Baxter S.Z.; Glasflo Products Inc. – 8 с.

165. Патент № 6500254 США. C03BС3/076; C03C3/078; C03C3/083; C03C4/00; C04B14/22; C04B28/04; C03C3/076; C03C4/00; C04B14/02; C04B28/00. Cement including lithium glass compositions: заявл. 30.06.2000 : опубл. 31.12.2002 / Baxter S., Stokes D.B.; FMC Corp. – 12 с.

166. Патент № 5755876 США. C04B7/42; C04B7/00. Cement composition for controlling alkali-silica reactions in concrete and processes for making same: заявл. : опубл. 26.05.1998./ Stokes D.B, Foltz G.E, Manissero C.E. – 9 с.

167. Патент № JP2001039749 Япония. C04B22/00; C04B22/08; C04B28/02; C04B22/00; C04B28/00. Expansion inhibitor and cement compositions / Asaki Hajime, Yamauchi Hiroshi. опубл. 13.02.2001.

168. *Buttler, F.G.* Влияние золы-уноса на взаимодействие кремнезема заполнителей со щелочами цемента / F.G. Buttler, J.B. Newman // Consult. Eng. (Gr. Brit.). – 1980. – № 11. – P. 57, 59-62.

169. Патент № JP2004331423 Япония. C04B18/08; C04B18/14; C04B22/06; C04B22/08; C04B22/14; C04B28/02; E21D11/10; C04B18/04; C04B22/00; C04B28/00; E21D11/10. Method for suppressing alkali-aggregate reaction of shotcrete / Nakajima Yasuhiro, Ishida Tsumoru, Kosuge Keiichi, Taniguchi Yasushi, Fukutome Kazuto. опубл. 25.11.2004.

170. Патент № JP63319234 Япония. C04B14/04; C04B 14/22; C04B22/06; C04B14/02; C04B22/00. Method for preventing deterioration of concrete due to ASR / Fujisaki Kuniya, Yamamoto Hiroyuki, Imadate Fumio, Furusawa Yasuhiko, Maruyama Tamiko. опубл. 27.12.1988.

171. Патент № 20050045069 США. C04B28/02; C04B28/00. Method for producing materials from recycled glass and cement compositions: заявл. 24.08.2004 : опубл. 03.03.2005 / Mccarthy T., Mccarthy C.A, Rangarajan S.; IceStone LLC – 11 с.

172. Патент № CN1223237 Китай. C04B40/00; C04B40/00. Permeability-resisting microcrystal cement additive agent / Fan Binglian, Hu Yiping. опубл. 21.07.1999.

173. *Ming-shu Tang.* The preventive Effect of Mineral Admixtures on Alkali-Silica Reaction and its Mechanism / Ming-shu Tang, Yu-fend Ye, Mei-qi Yan, Shi-hua Zhen // Cem. And Concr. Res. – 1983. – № 2. – P. 171-176.

174. Патент № JP4114945 Япония. C04B22/00; C04B24/00; C04B28/04; C04B28/00. Method for inhibiting alkali aggregate reaction of concrete and admixture used therefore / Hayashi Toshio, Higuchi Masanori. опубли. 15.04.1992.

175. Патент № 2316521 Российская Федерация, МПК C04B40/00 (2006.01), C04B28/02(2006.01), C04B14/04 (2006.01), C04B111/32 (2006.01). Способ получения бетона: № 2006124267/03 : заявл. 07.07.2006 : опубли. 10.02.2008 / Кетов А.А., Пузанов И.С., Пузанов С.И., Рассомагина А.С., Саугин Д.В., Конев А.В. – 9 с.

176. *Lee, J.* Utilization of solid wastes as aggregates in concrete / J. Lee // Journal of Waste Glass and Rubber Particles. – 2003. – Vol. 3. – P. 123-134.

177. Civil Engineering Materials / S. Somayaji // New York: Pearson Education, 2001. – 351 p.

178. *Nassar, R.* Strength and durability of recycled aggregate concrete containing milled glass as partial replacement for cement / R. Nassar, P. Soroushian // Construction and Building Materials. – 2012. – №. 29. – P. 368-377.

179. *Sadowski, L.* Towards the utilization of waste glass powder in sustainable cement based overlays / L. Sadowski // MATEC Web of Conferences. – 2018. – V. 163. P. 03001.

180. *Kumar, S.* Utilization of Waste Glass as Cement Replacement in PPC Concrete / S. Kumar, M. Chaudhary // International Journal of Trend in Scientific Research and Development. – 2018. – V. 2. Iss. 3. – P. 295-300.

181. *Islam Sadiqul, G.M.* Waste glass powder as partial replacement of cement for sustainable concrete practice / G.M. Sadiqul Islam, M.H. Rahman, N. Kazi // International Journal of Sustainable Built Environment. June – 2017. – V. 6, Iss. 1. – P. 37-44.

182. *Бондаренко, О.П.* Стеклосодержащие шлакопортландцементные материалы / О.П. Бондаренко, С.Г. Гузий, Е.Д. Захарченко // ScienceRise. – 2015. – № 11/2 (16). – С. 35-40.

183. The durability of concrete shlakoshchelochnyh / P.V. Krivenko, E.K. Pushkareva. – Kyiv: Budivelnik, 1993. – 224 с.

184. *Min'ko, N.I.* Environmental aspects of cullet usagem in glass-concrete manufacturing / N.I. Min'ko, V.S. Bessmertny, N.M. Zdorenko [et al.] // *Glass and Ceramics* – 2023. – Vol. 80. №. 5-6. – P. 233-240.

185. *Bessmertniy, V.* The glass powders' dispersion effect on the glass-reinforced concrete performance properties / V. Bessmertniy, O. Puchka, M. Bondarenko, V. Gorety // *Materials Science Forum*. – 2020. – Vol. 1011. – P. 85-91.

186. *Бондаренко, М.А.* Исследование процессов гидратации цементных композиций с тонкодисперсным стеклопорошком / М.А. Бондаренко, Д.В. Кочурин, В.С. Брагина, С.В. Ворфоломеева // В сборнике: XII Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство». Материалы форума. Белгород, – 2020. – С. 1683-1688.

187. *Бондаренко, М.А.* Исследование влияния степени дисперсности стеклопорошков на вяжущие и прочностные свойства стеклобетонов / М.А. Бондаренко, Д.В. Кочурин // В сборнике: Международная научно-техническая конференция молодых ученых. Белгород, – 2020. – С. 3283-3288.

188. *Бессмертный, В.С.* Технология стеклобетона / В.С. Бессмертный, В.М. Воронцов, М.А. Бондаренко // В сборнике: Развитие экономической науки в условиях формирования глобального цифрового общества. Материалы Международной научно-практической конференции. В 2-х частях. Белгород, – 2020. – С. 233-238.

189. *Динамика сорбции из жидких сред* / Е.В. Веницианов, Р.Н. Рубинштейн. – М.: Наука, 1983. – 237 с.

190. *Залесская, И.М.* Исследование структуры и фазового состава жаростойкого бетона на жидком стекле: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Залесская Ия Михайловна; Науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона – Москва, 1966. – 168с.

191. *Акулова, М.В.* Получение жаростойкой штукатурки повышенной прочности / М.В. Акулова, А.Н. Коллеров // Информационная среда вуза: материалы XVIII Международной научно-технической конференции.

Ивановский государственный архитектурно-строительный университет. – Иваново. – 2011. – С. 202-204.

192. Акулова, М.В. Влияние жидкого стекла на термостойкость цементных композитов / М.В. Акулова, О.В. Потемкина, В.Ю. Емелин, А.Н. Коллеров // Приволжский научный журнал. – 2013. – № 1. – С. 17-21.

193. Тотурбиев, Б.Д. Строительные материалы на основе силикатно-натриевых композиций / Б.Д. Тотурбиев. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.

194. Федосов, С.В. Исследование изменения фазового состава пенобетона с добавлением жидкого стекла и стеклобоя термографическим методом / С.В. Федосов, М.В. Акулова, О.В. Потемкина, В.Ю. Емелин, Н.А. Белякова // Строительные материалы и технологии. – 2013. – № 3. – С. 69-76.

195. Федосов, С.В. Свойства цементных композитов на механоактивированном растворе силиката натрия / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, Ю.С. Ахмадулина, В.А. Пыдохин, А.В. Базанов // ВЕСТНИК МГСУ. – 2012. – №1. – С. 57-62.

196. Корнеев, В.И. Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

197. Brykov, A.S. Aqueous jellies in the K₂O-SiO₂-H₂O system and their use in technology of fire-resistant glass / A.S. Brykov // Glass Processing Days 2007: Conference Proceedings Book. Tampere. – 2007. – P. 350-351.

198. Михайленко, Н.Ю. Строительные материалы на жидкостекольном связующем. Ч.1. Жидкое стекло как связующее в производстве строительных материалов / Н.Ю. Михайленко, Н.Н. Клименко, П.Д. Саркисов // Техника и технология силикатов. – 2012. – Т. 19. – № 2. – С. 25-28.

199. Промтов, М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов / М.А. Промтов // Вестник ТГТУ. – 2008. – Т. 14. – № 4. – С. 861-869.

200. Воробьев, Ю.В. Основы теории механоактивации жидких сред / Ю.В. Воробьев // Вестник ТГТУ. – 2013. – Т. 19. – № 3. – С. 608-613.

201. *Акулова, М.В.* Механоимпульсная активация жидкофазных функциональных добавок в цементы и бетоны / М.В. Акулова, А.Н. Стрельников, Т.Е. Слизнева [и др.] // Актуальные проблемы современного строительства: материалы Междунар. науч.-практич. конф. Пенза: ПГУАС. – 2011. – С. 5-8.

202. *Федосов, С.В.* Термогравиметрические исследования фазовых превращений в цементных композициях на механоактивированном растворе силиката натрия / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т.Е. Слизнева, О.В. Потемкина // Вестник МГСУ. – 2014. – № 1. – С. 111-118.

203. *Власов, В.А.* Применение энергии термической плазмы для получения стеклокристаллических материалов / В.А. Власов, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова [и др.] // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96. – № 7 (1147). – С. 9-16.

204. *Шеховцов, В.В.* Плазменная технология синтеза форстеритового материала / В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, О.А. Кунц // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2023. – Т. 25. – № 1. – С. 166-175.

205. *Шеховцов, В.В.* Синтез волокнистого матричного каркаса в составе муллитовой керамики методом плазменного плавления / В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, Р.Е. Гафаров // В книге: Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства. GlasSPSchool. Сборник тезисов Научной школы-конференции с международным участием для молодых учёных. Санкт-Петербург, – 2022. – С. 104-105.

206. *Шеховцов, В.В.* Плазменный метод получения стеклокристаллических материалов / В.В. Шеховцов, Н.К. Скрипникова, М.А. Семеновых, Р.Ю. Бакшанский // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2021. – Т. 23. – № 5. – С. 86-92.

207. *Бессмертный, В.С.* Исследование влияния плазменной обработки стеновых строительных материалов на потребительские свойства защитно-

декоративных покрытий / В.С. Бессмертный, Н.И. Минько, Н.И. Бондаренко, [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2014. – №4. – С. 59-62.

208. *Бессмертный, В.С.* Получение защитно-декоративных покрытий на стеновых строительных материалах автоклавного твердения / В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, О.Н. Соколова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 3. – С. 155-157.

209. *Ильина, И.А.* Локальная термическая обработка стеновых строительных материалов автоклавного твердения / И.А. Ильина, Н.И. Минько, И.Н. Борисов [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 3. – С. 165.

210. *Бессмертный, В.С.* Плазмохимическое модифицирование стеновых строительных материалов автоклавного твердения / В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, С.Н. Зубенко [и др.] // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – № 9. – С. 119.

211. *Бессмертный, В.С.* Плазменная обработка автоклавных материалов / В.С. Бессмертный, А.А. Ляшко, В.Л. Панасенко [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. – № 12. – С. 81-82.

212. *Бондаренко, Н.И.* Бетоны с защитно-декоративными покрытиями на основе алюминатных цементов, оплавленные плазменной струей / Н.И. Бондаренко, В.С. Бессмертны, И.Н. Борисов [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 2. – С. 181-185.

213. *Бессмертный, В.С.* Использование альтернативных источников энергии и стеклянных бытовых отходов в технологии глазурования керамической облицовочной плитки / В.С. Бессмертный, Н.И. Минько, Н.М. Здоренко [и др.] // Стекло и керамика. – 2020. – № 10. – С. 29-33.

214. *Бессмертный, В.С.* Энергосберегающая технология декорирования сортовой посуды методом плазменного напыления / В.С. Бессмертный, Н.М.

Здоренко, В.М. Воронцов [и др.] // Стекло и керамика. – 2021. – № 9. – С. 16-23.

215. *Бессмертный, В.С.* Плазменная обработка стекол // Стекло и керамика. – 2001. – № 4. – С. 6-8.

216. Патент № 2763698 Российская Федерация, МПК C23C 28/00 (2006.01), C23C 24/08 (2006.01), C25D 11/08(2006.01). Способ получения функционально-градиентных покрытий на металлических изделиях: № 2021128392 : заявл. 28.09.2021 : опубл. 30.12.2021 / Хорев А.В., Фот М.Г., Геращенко Д.А., Марков М.А., Пантелеев И.Б., Олонцев Е.О. – 8 с.

217. *Bessmertnyi, V.S.* Use of alternative energy sources and glass household waste in glazing technology for ceramic facing tile / V.S. Bessmertnyi, N.I. Min'ko, N.M. Zdorenko, M.A. Bondarenko, A.V. Makarov, D.V. Kochurin // Glass and Ceramics – 2021. – Vol. 77. – P. 390-393.

218. Получение защитно-декоративных покрытий на изделиях из бетона: Монография / В.С. Бессмертный, П.С. Дюмина, Н.И. Бондаренко. - Белгород: Издательство БУКЭП, 2012. – 120 с.

219. *Подлозный, Э.Д.* Плазменная технология оплавления композита – новый вид наружной отделки зданий / Э.Д. Подлозный // Информационная среда вуза: тез. докл. – Иваново. – 2002. – С. 253-258.

220. *Акулова, М.В.* Защита и декорирование строительных конструкций высокотемпературной плазмой / М.В. Акулова, С.В. Федосов // Проблемы формирования структуры, эксплуатационной надежности и долговечности строительных материалов: тез. докл. – Иваново. – 1996. – С. 25-28.

221. А.с. № 963978 СССР, МПК В44D 5/00 (2006.01). Способ отделки строительных изделий: № 2890899/29-33 : заявл. 04.03.1980 : опубл. 07.10.1982 / Лежепеков В.Л., Поволоцкий Ю.А., Северинова Г.В. – 4 с.

222. *Буянтуев, С.Л.* Защитно-декоративные покрытия на строительных изделиях с использованием сырьевых материалов Бурятии / С.Л. Буянтуев, Н.В. Былкова, М.Е. Заяханова // Строительные материалы. – 2002. – № 8. – С. 22-23.

223. *Анисимова, Н.К.* Процессы высокотемпературной отделки бетонов с фазовыми превращениями в декорирующем слое: специальность 05.02.13 «Машины, агрегаты и процессы (строительство)» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Анисимова Наталья Константиновна. – Иваново, 2009. – 19 с.

224. *Ильина, И.А.* Плазмохимическая модификация силикатных строительных материалов автоклавного твердения: специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ильина Ирина Александровна. – Белгород, 2015. – 22 с.

225. *Бессмертный, В.С.* Получение защитно-декоративных покрытий на стеновых строительных материалах автоклавного твердения / В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, О.Н. Соколова // Вестник БГТУ. – 2012. – № 3. – С. 155-157.

226. *Бессмертный, В.С.* Плазменная обработка автоклавных материалов / В.С. Бессмертный, А.А. Ляшко, В.А. Панасенко [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. – № 12. – С. 81-82.

227. *Бессмертный, В.С.* Плазменное глазурование стеновых строительных материалов автоклавного твердения / В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, Н.И. Бондаренко // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – № 5. – С. 110.

228. *Бессмертный, В.С.* Глазурование стеновых строительных материалов автоклавного твердения методом плазменной обработки / В.С. Бессмертный, И.А. Ильина, Н.И. Бондаренко [и др.] // Современные наукоёмкие технологии. – 2013. – № 2. – С. 109.

229. *Ильина, И.А.* Локальная термическая обработка стеновых строительных материалов автоклавного твердения / И.А. Ильина, Н.И. Минько, И.Н. Борисов [и др.] // Современные наукоёмкие технологии. – 2014. – № 3. – С. 165-166.

230. *Бондаренко, Н.И.* Плазмохимическое модифицирование бетона с защитно-декоративными покрытиями на основе глинозёмистого цемента: 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Бондаренко Надежда Ивановна. – Белгород, 2017. – 21 с.

231. *Бондаренко, Н.И.* Получение защитно-декоративных покрытий на изделиях из бетона методом плазменного оплавления / Н.И. Бондаренко, В.С. Бессмертный, В.И. Стадничук, С.Ю. Вдовина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 121-123.

232. *Бондаренко, Н.И.* Бетоны с защитно-декоративными покрытиями на основе алюминатных цементов, оплавленные плазменной струёй / Н.И. Бондаренко, В.С. Бессмертный, И.Н. Борисов [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 2. – С. 181-185.

233. *Бондаренко, М.А.* Плазмохимическая модификация композиционного облицовочного материала / М.А. Бондаренко, С.В. Варфоломеева // В сборнике: Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук. Сборник докладов Национальной конференции с международным участием. Белгород, – 2022. – С. 17-20.

234. *Бессмертный, В.С.* Плазмохимическое модифицирование композиционных стеклокристаллических материалов / В.С. Бессмертный, В.М. Воронцов, М.А. Бондаренко, И.А. Изотова // В сборнике: Научные технологии и инновации (XXIV научные чтения). Сборник докладов Международной научно-практической конференции. Белгород, – 2021. – С. 17-21.

235. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. / В.С. Рамачандран Под ред. Ратинова. Пер. с англ. – М., Стройиздат, 1977, – 408 с.

236. Экологические проблемы использования технического сырья в производстве стекла и керамики / Р.Г. Мелконян, Д.В. Макаров, О.В. Суворова // Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2016, – 224 с.

237. *Столбушкин, А.Ю.* Теоретические основы формирования керамических композитов на основе техногенного и природного сырья / А.Ю. Столбушкин // Строительные материалы. – 2013. – №8. – С. 24-29.

238. *Худяков, Л.Н.* Керамические материалы на основе отходов горнодобывающей промышленности / Л.Н. Худяков, О.В. Войлошников, И.Ю. Котова // Экология и промышленность России. – 2014. – №2. – С. 27-29.

239. *Фоменко, А.И.* Расширение сырьевой базы для строительной керамики / А.И. Фоменко, А.Г. Каптюшина, В.С. Грызлов // Строительные материалы. – 2015. – №12. – С. 25-27.

240. *Никифорова, Э.М.* Использование отходов обогащения флюоритовых руд в керамическом производстве / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, О.А. Власов [и др.] // Обогащение руд. – 2014. – №4. – С. 45-47.

241. *Столбоушкин, А.Ю.* Влияние температуры обжига на формирование структуры керамических стеновых материалов из тонкодисперсных отходов обогащения железных руд / А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Бердов, О.А. Столбоушкина, В.И. Злобин // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2014. – № 1 (661). – С. 33-41.

242. *Котенко, Е.А.* Геологические проблемы эксплуатации горнометаллургического комплекса КМА / Е.А. Котенко, В.А. Морозов, В.Н. Анисимов, В.К. Кушнеренко // Горная промышленность. – 2003. – №2. – С. 12-16.

243. *Бессмертный, В.С.* Возможность использования в технологии стеновой керамики отходов ванадиевого производства / Бессмертный В.С., Здоренко Н.М., Черкасов А.В. [и др.] // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95. – №7. – С. 43-50.

244. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов – М.: Стройиздат, 1977. – 240с.

245. Руденко, Т.С. Низкотемпературные массы для керамических плиток / Т.С. Руденко, Л.А. Скомаровская, А.И. Нестеров // Физикохимия композиционных строительных материалов. Белгород: БТИСМ. – 1989. – С. 79-84.

246. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики / М.И. Роговой – М.: Стройиздат. 1974. – 315 с.

247. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко – Киев: Выща шк., 1977. – 384 с.

248. Стеклообразное состояние / К.П. Митрофанов, Т.Н. Сидоров – Л.: Наука, 1971. – 140 с.

249. Зубехин, А.П. Фазовый состав керамического кирпича из глин различного состава / А.П. Зубехин, Н.С. Бельмаз, Е.В. Филатова // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2003. – № 2. – С. 90-92.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Акт о внедрении материалов диссертационной работы в учебный процесс



«Утверждаю»

Первый проректор БГТУ им. В.Г. Шухова

д.т.н., профессор Е.И. Евтушенко

«12» сентября 2023 г.

Акт

о внедрении в учебный процесс материалов диссертационной работы Бондаренко М.А.

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе к.т.н., доцента Дороганова В.А. – заведующего кафедрой технологии стекла и керамики, д.т.н., профессора Бессмертного В.С. составила настоящий акт в том, что результаты исследований диссертационной работы «Ресурсо- и энергосберегающая технология облицовочных материалов на основе стеклобоя» на соискание ученой степени кандидата технических наук внедрены в учебный процесс при подготовке студентов специальностей 18.03.01 – Химическая технология, 18.04.01 – Химическая технология (уровень магистратура) в лекционных занятиях, проведении научно-исследовательских, практических и лабораторных работ.

Зав. кафедрой технологии
стекла и керамики, к.т.н., доцент

В.А. Дороганов

Д.т.н., профессор

В.С. Бессмертный

Акт о внедрении материалов диссертационной работы

«Утверждаю»

Директор ООО «ПОИСК-НАУКА»

Иванов А.В.
« 24 » Марта 2023 г.

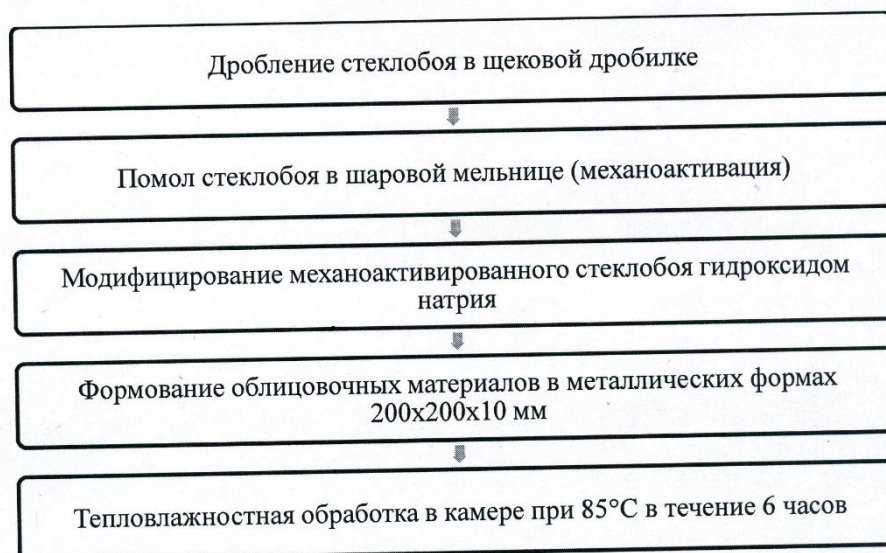


Акт

о внедрении материалов

диссертационной работы Бондаренко М.А.

Мы, нижеподписавшиеся, представители Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, профессор кафедры технологии стекла и керамики, д.т.н. Бессмертный В.С., аспирант Бондаренко М.А., аспирант Варфоломеева С.В. в период с 1 марта по 24 марта на производственных площадках ООО «ПОИСК-НАУКА» производили выпуск опытно-промышленной партии облицовочных строительных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидом натрия. Выпуск облицовочных строительных материалов производили по следующей технологической схеме:



Для приготовления исходных шихт был использован оптимальный состав СТ-N-3:

Бой тарного зеленого стекла – 80,0%;

Гидроксид натрия – 3,0%;

Вода – 17,0%.

Готовые изделия подвергали испытанию на прочность. Для испытаний были взяты пять образцов.

Прочность на сжатие определяли как среднее арифметическое пяти измерений:

$$\delta_{\text{сж}} = \frac{24,12 + 24,0 + 24,20 + 24,32 + 24,16}{5} = 24,16$$

Испытания показали, что по значениям прочности на сжатие облицовочный материал удовлетворяет требованиям стандартов на строительные облицовочные материалы.

Благодаря высокой эффективности и надежности технология облицовочных строительных материалов может найти широкое применение в промышленности строительных материалов на действующих технологических линиях с использованием только отечественного оборудования.

Д.т.н., профессор

Аспирант

Аспирант



В.С. Бессмертный

М.А. Бондаренко

С.В. Варфоломеева

Акт о внедрении материалов диссертационной работы

«Утверждаю»

Директор ООО «ПЛАЗМИКА»

Симачев А.В.

« 20 » апреля 2023 г.



Акт

о внедрении материалов

диссертационной работы Бондаренко М.А.

Мы, нижеподписавшиеся, представители Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, профессор кафедры технологии стекла и керамики, д.т.н. Бессмертный В.С., аспирант Бондаренко М.А. в период с 2 апреля по 20 апреля на производственных площадках ООО «ПЛАЗМИКА» производили выпуск опытно-промышленной партии облицовочных строительных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного гидроксидом натрия с огненнополированной поверхностью.

Огненнополированную поверхность получали методом обработки плазменной струей на промышленном плазмотроне УПУ-8м. Параметры работы плазмотрона были следующие: напряжение – 32 В, сила тока – 800 А, расход плазмообразующего газа аргона – 35 л/мин, расход воды на охлаждение плазменной горелки – 12 л/мин. Для огневой полировки использовали плитки размером 200x200x10 мм. Огневую полировку производили на стенде, включающий пластинчатый конвейер, стационарно установленную плазменную модифицированную горелку ГН-5р, вытяжную вентиляцию. Скорость прохождения плазменной горелки лежала в интервале 5-15 мм/мин.

После огневой полировки проводили определение эксплуатационных показателей облицовочного материала с огненнополированной поверхностью.

Микротвердость по Виккерсу составляла – 539 HV.

Водостойкость, гидролитический класс – 3/98.

Кислотостойкость – 98,8 %.

Щелочестойкость – 97,5 %.

По эксплуатационным показателям материал с огненнополированной поверхностью соответствует требованиям стандартов.

Д.т.н., профессор

В.С. Бессмертный

Аспирант

М.А. Бондаренко

**Технологический регламент
на технологию облицовочных материалов на основе стеклобоя**

Общество с ограниченной ответственностью «ПЛАЗМИКА»

ИНН/КПП 3123123294/312301001

308023, Россия, г. Белгород, пр-кт Богдана Хмельницкого, 124.

Тел. (4722) 27-67-88.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО «ПЛАЗМИКА»

_____ Симачев А.В.

« 14 » _____ 2023 г.

МП



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
НА ТЕХНОЛОГИЮ ОБЛИЦОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СТЕКЛОБОЯ**

РАЗРАБОТАНО:

Науч. рук.: д-р техн. наук, проф.

_____ В.С. Бессмертный
« 13 » _____ 2023 г.

Исполнитель, аспирант кафедры ТСК

_____ М.А. Бондаренко
« 13 » _____ 2023 г.

Белгород
2023

**Технологический регламент
на технологию композиционных вяжущих**

Общество с ограниченной ответственностью «ПОИСК-НАУКА»

ИНН/КПП 3123225401/312301001

308023, Россия, г. Белгород, пр-кт Богдана Хмельницкого, 124.

Тел. (4722) 27-67-88.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО «ПОИСК-НАУКА»

 Симачев А.В.

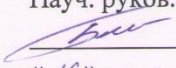
16 марта 2023 г.



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
НА ТЕХНОЛОГИЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ**

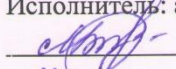
РАЗРАБОТАНО:

Науч. руков.: д-р техн. наук, проф.

 В.С. Бессмертный

« 16 » марта 2023 г.

Исполнитель: аспирант кафедры ТСК

 М.А. Бондаренко

« 16 » марта 2023 г.

Белгород

2023

**Технологический регламент
на технологию стеклокремнезита**

Общество с ограниченной ответственностью «ПОИСК-НАУКА»

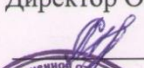
ИНН/КПП 3123225401/312301001

308023, Россия, г. Белгород, пр-кт Богдана Хмельницкого, 124.

Тел. (4722) 27-67-88.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО «ПОИСК-НАУКА»

 Симачев А.В.

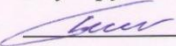
_____ 2023 г.



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
НА ТЕХНОЛОГИЮ СТЕКЛОКРЕМНЕЗИТА**

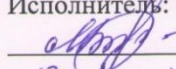
РАЗРАБОТАНО:

Науч. руков.: д-р техн. наук, проф.

 В.С. Бессмертный

« 18 » _____ 2023 г.

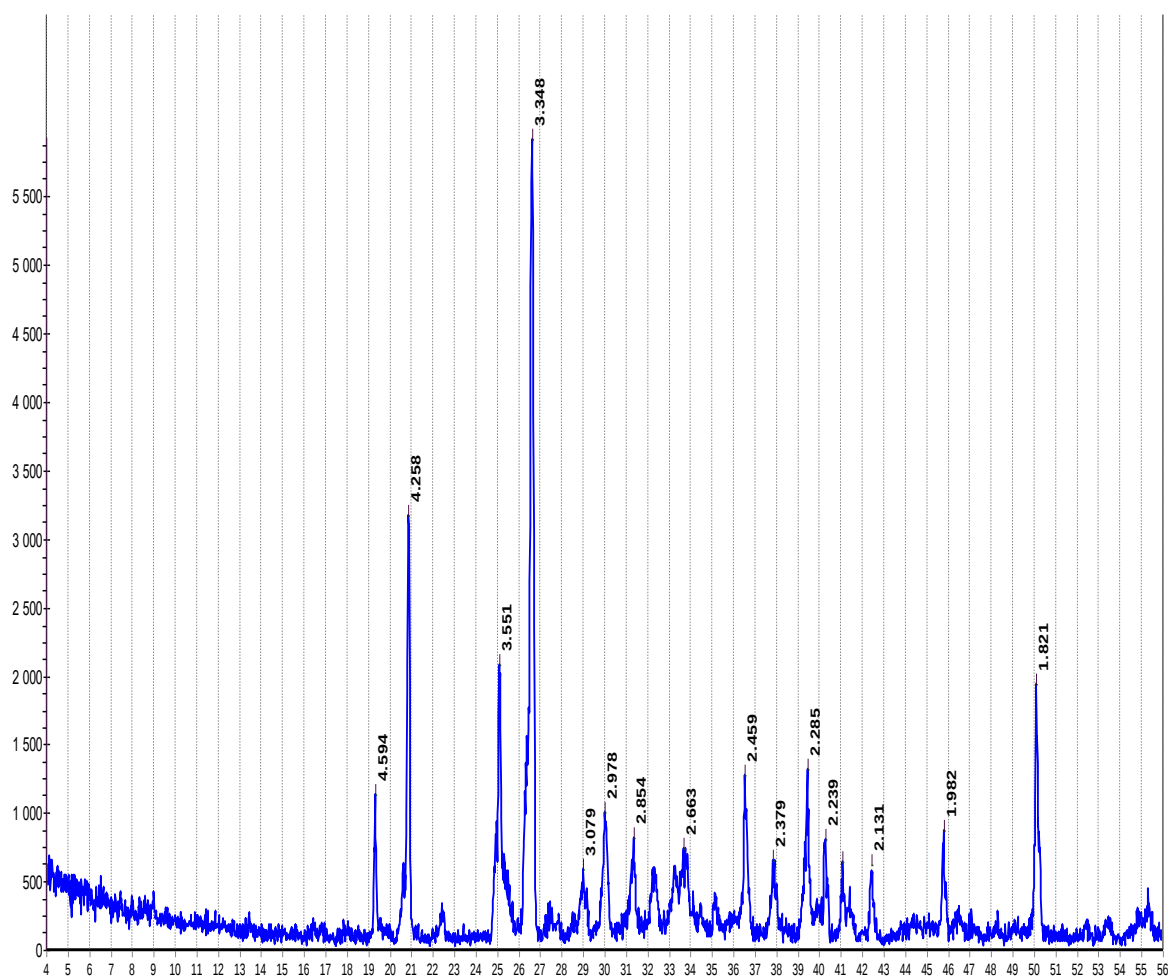
Исполнитель: аспирант кафедры ТСК

 М.А. Бондаренко

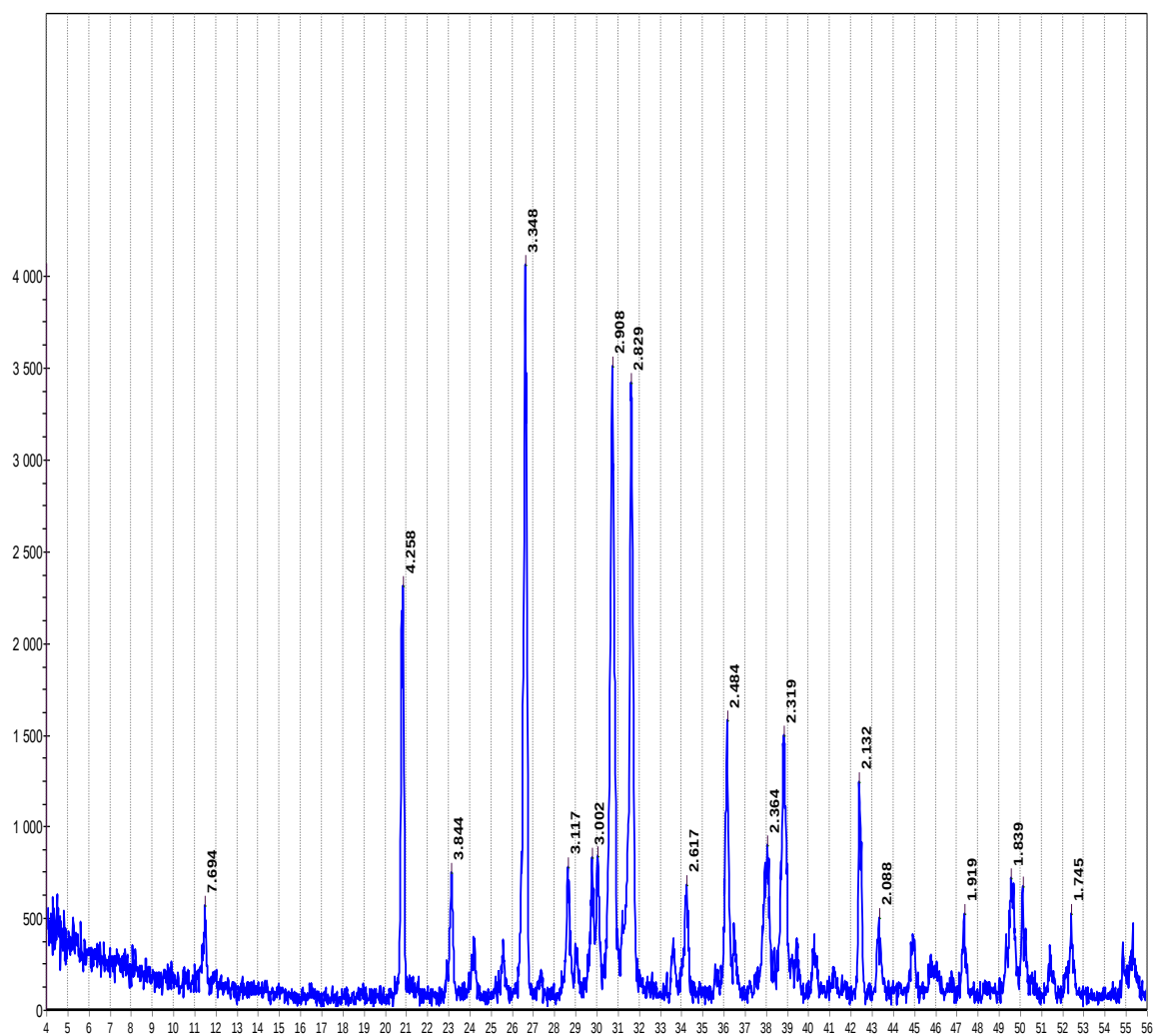
« 18 » _____ 2023 г.

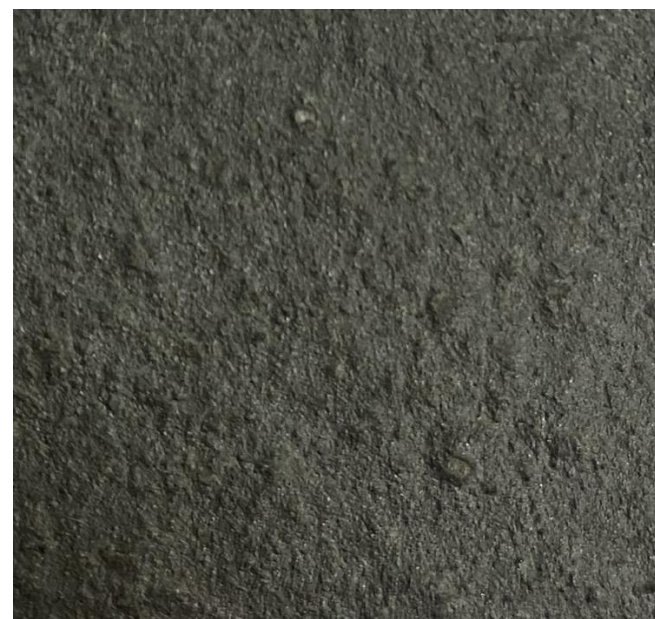
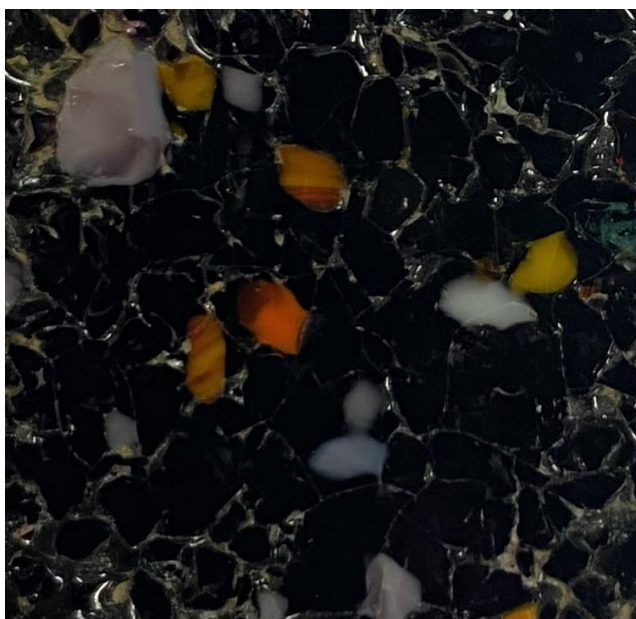
Белгород
2023

**Фрагменты порошковой дифрактограммы модельных составов при
взаимодействии механоактивированных стеклопорошков с избытком
гидроксида натрия**



**Фрагменты порошковой дифрактограммы модельных составов при
взаимодействии механоактивированных стеклопорошков с избытком
гидроксида калия**



Снимки образцов облицовочного материала типа стеклокремнезита

Энергодисперсионные спектры силикатов натрия

Na_2SiO_3 , $\text{Na}_6\text{Si}_{40}\text{O}_{83}$, Na_4SiO_4 , $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$

Зона исследования	Na, %	Si, %	O, %
1	38,2	23,4	38,4
2	5,3	43,1	51,6
3	50,7	15,2	34,1
4	45,7	25,9	29,4

Энергодисперсионные спектры силикатов калия

$\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, K_4SiO_4 , $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, K_2SiO_3 , $\text{K}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}$,

Зона исследования	K, %	Si, %	O, %
5	58,2	14,4	27,4
6	63,3	11,6	25,1
7	36,6	26,4	37,0
8	50,8	18,4	30,8
9	26,0	37,1	36,9

**Экономическая эффективность облицовочного материала на
основе стеклобоя модифицированного щелочами**

1. Расчет стоимости одной единицы продукции (одной плитки) облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя модифицированного **NaOH**:

Размер облицовочной плитки (размером 200x200x10 мм):

$$V = 0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,01 = 0,0004 \text{ м}^2$$

Плотность, ρ , кг/м³ – 1858,4;

Состав: стеклобой – 80,0; NaOH – 3,0; СП, сверх. 100% – 0,2; H₂O – 17,0.

Средняя стоимость: NaOH – 180 руб/кг; тарный стеклобой – 2000 руб/т.

Получаем:

Стекло:

$$1858,4 \cdot 0,8 = 1486,7 \text{ кг}$$

$$1486,7 \cdot 2 = 2973,4 \text{ руб}$$

NaOH:

$$1858,4 \cdot 0,03 = 55,75 \text{ кг}$$

$$55,75 \cdot 180 = 10035 \text{ руб}$$

Общая стоимость за 1 м³:

$$2973,4 + 10035 = 13008,4 \text{ руб}$$

Стоимость одной плитки:

$$13008,4 \cdot 0,0004 = 5,2 \text{ руб}$$

2. Расчет стоимости одной единицы продукции (одной плитки) облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя модифицированного **KOH**:

Размер облицовочной плитки (размером 200x200x10 мм):

$$V = 0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,01 = 0,0004 \text{ м}^2$$

Плотность, ρ , кг/м³ – 1835;

Состав: стеклобой – 77,5; КОН – 3,5; СП, сверж. 100% – 0,2; Н₂О – 19,0.

Средняя стоимость: КОН – 380 руб/кг; тарный стеклобой – 2000 руб/т.

Получаем:

Стекло:

$$1835 \cdot 0,775 = 1422,1 \text{ кг}$$

$$1422,1 \cdot 2 = 2844,2 \text{ руб}$$

КОН:

$$1835 \cdot 0,035 = 64 \text{ кг}$$

$$64 \cdot 380 = 24320 \text{ руб}$$

Общая стоимость за 1 м³:

$$2844,2 + 24320 = 27164,2 \text{ руб}$$

Стоимость одной плитки:

$$27164,2 \cdot 0,0004 = \mathbf{10,8 \text{ руб}}$$

Энерго- и ресурсоэффективность облицовочного материала

ОБЛИЦОВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОЩЕЛОЧНОГО ВЯЖУЩЕГО	
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ:	ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ:
- экономия дефицитных сырьевых материалов; - облицовочный материал состоит на 96,5-97% из стекlobоя стоимостью 1 т. - 2000 руб.	- безобжиговая технология получения облицовочного материала; - композиты разработанные на основе стекlobоя принято обжигать при 800-1000°C (композиционные стеклокристаллические, теплоизоляционные и т.п.).

Экономическая эффективность и энергосбережение облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в составе композиционного вяжущего

СОСТАВЫ		
100% цемента (Себряковцемент)	Цемент + 30% стеклобоя	Цемент + 50% стеклобоя
СТОИМОСТЬ		
Цемент 1т – 7 200 руб.	Стеклобой 300 кг – 600 руб.	Стеклобой 500 кг – 1000 руб.
	На 1 т композиционного вяжущего:	
	5 640 руб.	4 600 руб.

Аналог: Белые и цветные цементы	Композиционное вяжущее 30% стеклобоя	Композиционное вяжущее 50% стеклобоя
Стоимость 1 тонны:		
24 000 руб.	5 640 руб.	4 600 руб.

Параметры	ООО «Серебрянский цементный завод»	Композиционное вяжущее 30% стеклобоя	Композиционное вяжущее 50% стеклобоя
Удельный расход электроэнергии, кВтч/т	120	84	60
Удельный расход топлива, кг.у.т./т	128,1	89,67	64
Приведенные энергозатраты, кг.у.т/т	168,2	117,7	84