

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном
бюджетном образовательном учреждении
высшего образования «Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель: **Бессмертный Василий Степанович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Яценко Елена Альфредовна,**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Южно-Российский
государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»,
заведующая кафедрой «Общая химия
и технология силикатов»

Скрипникова Нелли Карповна
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Томский государственный
архитектурно-строительный универси-
тет», профессор кафедры «Прикладная
механика и материаловедение»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический
институт (технический университет)»

Защита состоится «25» января 2024 г. в 13-00 часов на заседании диссер-
тационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ ВО «Белгородский государ-
ственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу:
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. ГК 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухо-
ва и на сайте: https://gos_att.bstu.ru/dis/Bondarenko_MA

Автореферат разослан «17» ноября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

В.А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 производится 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 КОН 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 КОН, 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 высококонцентрированными источниками энергии облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного NaOH и КОН, 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 KOH и NaOH.

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

Разработана и запатентована ресурсо- и энергосберегающая технология и составы облицовочных материалов на основе механоактивированного тонкодисперсного стекла, модифицированного KOH 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 $5800\text{--}6400 \text{ см}^2/\text{г}$ 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 энерго-сберегающей 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 микро-структуры 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 изданий 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи работы, отражена научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены и проанализированы имеющиеся в научной литературе сведения в области использования боя стекла в технологии строительных обжиговых и безобжиговых материалов, в частности стеклобетон, а также огневой полировки лицевой поверхности облицовочных

материалов высококонцентрированными источниками энергии. Особое внимание уделено теоретическим сведениям в области механизма разрушения силикатных стекол при их взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов.

Во второй главе описаны объекты исследований и методики по изучению свойств облицовочных материалов на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН и NaOH.

Предпосылками для разработки технологии с использованием СБО легли теоретические сведения в области химического разрушения силикатных стекол щелочами; теоретические положения в области механоактивации материалов и результаты исследований отечественных ученых в области модифицирования кремнесодержащих материалов гидроксидом натрия в стекольной промышленности.

В связи с этим *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 облицовочному материалу.

В третьей главе представлены результаты исследований по разработке технологии облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя модифицированного щелочами. Для подтверждения рабочей гипотезы модифицировали механоактивированное тонкодисперсное стекло (тарное, листовое, сортовое) гидроксидами натрия и калия, формовали, сушили и проводили тепловлажностную обработку при 85°C. Лучшие результаты были получены в системе «стекло – щелочь – суперпластификатор Melflux 2651F».

В процессе исследований были определены оптимальные соотношения стеклобоя и гидроксида натрия (таблица 1).

Таблица 1 – Показатели качества облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного NaOH

№	Шифры составов	Состав, мас. %					Показатели качества		
		Стекло-бой	NaOH	СП, сверх. 100%	H ₂ O	ρ, кг/м³	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 1, максимальное значение прочности на сжатие имеет состав СТ-N-3. Данный состав имеет максимальное значение коэффициента размягчения, равное $K_p = 0,91$.

Микроструктура облицовочного материала состава СТ-N-3 представлена на рисунке 1.

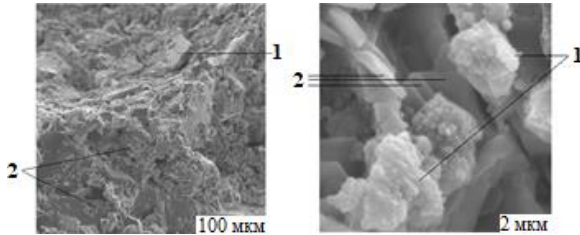


Рисунок 1 – Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного NaOH: 1 – механоактивированная частица стекла; 2 – пластинчатые кристаллы силиката натрия

Как видно из рисунка 1, микроструктура облицовочного материала представлена конгломератами механоактивированных 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.

Анализ энергодисперсионных спектров и данные РФА показали, что в составах, модифицированных NaOH, обнаружено наличие Na_2SiO_3 ; $\text{Na}_6\text{Si}_{40}\text{O}_{83}$; Na_4SiO_4 ; $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$. Полученные сведения не противоречат сведениям отечественных и зарубежных авторов.

В процессе исследований были определены оптимальные соотношения стеклобоя и гидроксида калия (таблица 2).

Таблица 2 – Показатели качества облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН

№	Шифры составов	Состав, мас. %				Показатели качества			
		Стеклобой	КОН	СП, сверх. 100%	H_2O	ρ , кг/м ³	$R_{\text{сж}}$, МПа	$R_{\text{вл. сж}}$, 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 2, наилучшими значениями обладает состав СТ-К-4, имеющие высокие прочностные характеристики 25,83 МПа.

Исследование микроструктуры разработанных составов облицовочных материалов подтвердило выдвинутые положения научной гипотезы. Микроструктура облицовочного материала СТ-К-4 представлена конгломератами

частиц стекла с равномерно распределенными по всему объему столбчатыми и игольчатыми кристаллами силиката калия. Столбчатые и игольчатые кристаллы первого типа длиной 50-120 мкм и второго типа размером 2-5 мкм растут с поверхности механоактивированных частиц стекла и образуют пространственную сетку (рисунок 2).

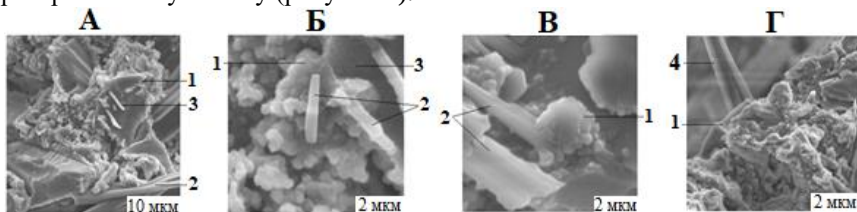


Рисунок 2 – Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя, модифицированного КОН: 1 – элемент механоактивированной частицы стекла; 2 – столбчатые кристаллы силиката калия первого типа, размером 50-120 мкм и второго типа 2-5 мкм; 3 – пора; 4 – игольчатый кристалл силиката калия

По результатам энергодисперсионных спектров и рентгенофазового анализа было определено, что в составе облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя модифицированного КОН образовывались столбчатые и игольчатые кристаллы калия: K_2SiO_3 , $K_6Si_2O_7$, K_4SiO_4 , $K_2Si_2O_5$, $K_4Si_8O_{18}$,

Огневая полировка лицевой поверхности облицовочных 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 синего сортового стекла (СТСС-N-3,5), модифицированного гидроксидом натрия (3,5%).

Для огневой полировки был использован электродуговой плазмотрон «Горыныч» со среднемассовой температуры плазменной струи 6000°C. В процессе огневой полировки лицевая поверхность разогревается до 2000°C. В результате высокотемпературного воздействия, происходило обогащение поверхностного лицевого слоя оксидами кремния, алюминия и кальция, и обеднение оксидами натрия и калия. Энергодисперсионные спектры облицовочного материала до и после огневой полировки представлены на рисунке 3.

Установлено, что при огневой полировке в поверхностном слое происходит образование микроликваций с образованием областей с повышенным содержанием оксида кремния (рисунок 4).

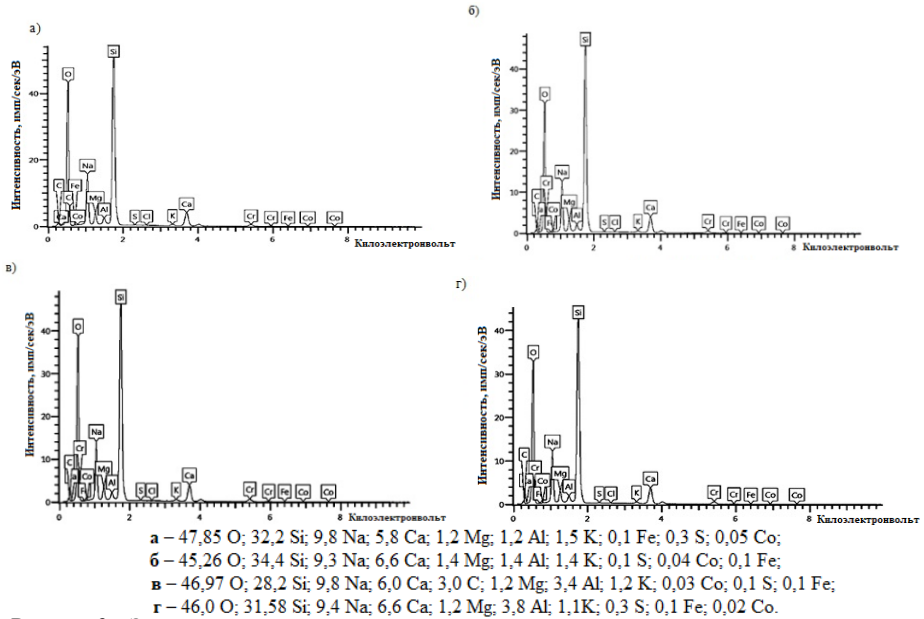


Рисунок 3 – Энергодисперсионные спектры стеклопорошков: а, б – на основе синего тарного стекла до и после огневой полировки соответственно; в, г – на основе синего сортового стекла до и после огневой полировки соответственно.

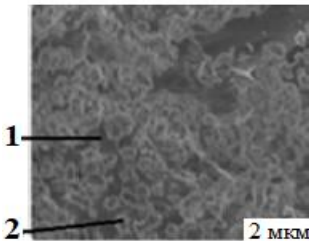


Рисунок 4 – Зоны микроликваций на лицевой поверхности композита после огневой полировки: 1 – матричное стекло; 2 – области обогащенные оксидом кремния

За счет повышения содержания оксидов кремния, алюминия и кальция в огненно-полированной лицевой поверхности облицовочного материала повышались такие эксплуатационные показатели, как твердость, водостойкость, кислотостойкость и щелочестойкость (таблица 3).

Таблица 3 – 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

В четвертой главе представлены результаты исследований по разработке технологии облицовочного материала на основе механоактивированного стеклобоя в составе вяжущих композиций. В качестве объекта исследования был взят портландцемент производства ОАО «Себряковцемент» марки ЦЕМ II/A – Ш 42,5 Н по ГОСТ 31108–2016. Определены следующие показатели портландцемента: тонкость помола 300–340 м²/кг; прочность на сжатие после 28 суток –54±1,5 МПа. Для получения облицовочного материала использовали листовое и тарное стекло в соотношении 1:1.

В качестве пластифицирующей добавки был выбран суперпластификатор «Melflux 2651F».

Совместный помол механоактивированного стекла с портландцементом позволил увеличить удельную поверхность портландцемента с 3200 до 6450 см²/г. Из смеси формовали образцы (В/Ц=0,23). После твердения на воздухе в течение 24 часов, образцы извлекали из форм и подвергали тепловлажностной обработке (ТВО) в пропарочной камере «ЛОИР» в течение 6 часов при температуре 85°С. Результаты исследований совместного влияния механоактивированного стекла и суперпластификатора на прочностные характеристики облицовочного материала представлены в таблице 4.

Таблица 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 таблицы 4, в составах, содержащих 50% механоактивированного стекла, прочность на сжатие составила 34,05 МПа, а с суперпластификатором возросла до 41,66 МПа. В вяжущих композициях с 30% механоактивированного стекла прочность на сжатие составляла 45,09 МПа, а с суперпластификатором – 50,88 МПа. Состав СТ-30-Ц-С имел более высокие значения прочности, чем составы СТ-40-Ц-С и СТ-50-Ц-С. Образцы испытывались через сутки после формования (нулевая точка), затем через 2, 4 и 6 часов ТВО и после 28 суток твердения в воде.

Микроструктура облицовочного материала на основе механоактивированного стекла в составе композиционного вяжущего представлена на рисунке 5.

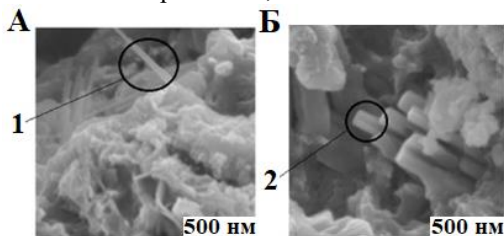


Рисунок 5 – Микроструктура стеклобетона: А – с содержанием 30 мас. % стекла; Б – с содержанием 50 мас. % стекла; исследуемый участок: 1 – гмеленит (А); 2 – томсонит (Б)

Как видно из рисунка 5 в структуре облицовочного материала идентифицированы столбчатые (Б) и игольчатые натриево-кальциевые гидроалюмосиликаты размером 2-5 мкм.

Содержание натрия в энергодисперсных спектрах позволяет сделать вывод об образовании цеолитоподобных натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов в стеклобетонах с содержанием 30 и 50 мас. % дисперсного стекла (рисунок 6).

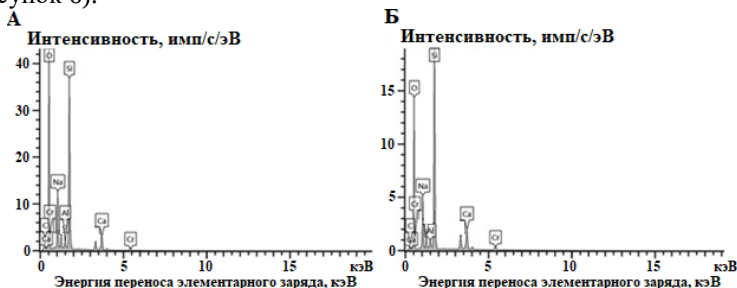


Рисунок 6 – Энергодисперсионные спектры цеолитоподобных натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов типа гмеленита (А) и томсонита (Б), массовое содержание, %: А: О – 51,3; Si – 24,3; С – 9,8; Na – 9,1; Ca – 4,8; Al – 0,7. Б: О – 50,2; Si – 30,4; Na – 4,3; Ca – 7,5; С – 4,6; Al – 3,0

В фазовом составе облицовочного материала идентифицированы 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 $\text{NaCaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 7).

Полученные данные по образованию в стеклобетонах с дисперсным стеклом цеолитоподобных натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов не противоречат имеющимся в научной литературе сведениям.

Интенсивность (имп/сек)

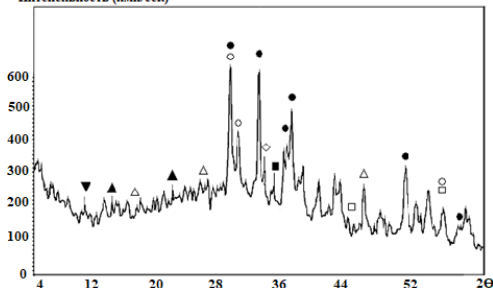


Рисунок 7 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма цемента с 50% стеклобоя: ● – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – алит; ○ – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – белит; □ – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; △ – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – портландит; ◇ – гмеленит; ■ – томсонит; ▲ – тоберморит; ▼ – эттрингит

Отходы позволила разработать ресурсо- и энергосберегающую технологию. Отходы обогащения железистых кварцитов КМА Лебединского ГОКа имеют в своем составе кварц и более 10% - оксидов железа, которые позволили

В пятой главе представлены результаты исследований по разработке технологии облицовочного материала на основе боя стекол и отходов обогащения железистых кварцитов КМА.

Традиционная технология облицовочного материала стеклокремнезита предусматривает использование дефицитных сырьевых материалов и является достаточно энергоемкой. Замена сырьевых материалов на отходы КМА и стеклянные бытовые отходы

снизить температуру спекания облицовочного материала т.к. является эффективным плавнем. Натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81) с силикатным модулем 2,7 также позволило снизить температуру спекания. Разработанная технология предусматривает усреднение отходов обогащения железистых кварцитов КМА с жидким стеклом при оптимальном соотношении 3:1. Полученной смесью заполняли на 3/4 металлические формы.

После измельчения цветных тарных стекол и рассева на ситах гранулы размером 1,25-2,50 мм смешивали в лопастном смесителе с натриевым жидким стеклом при оптимальном соотношении 10:1. Смесью укладывали в формы на нижний слой из смеси

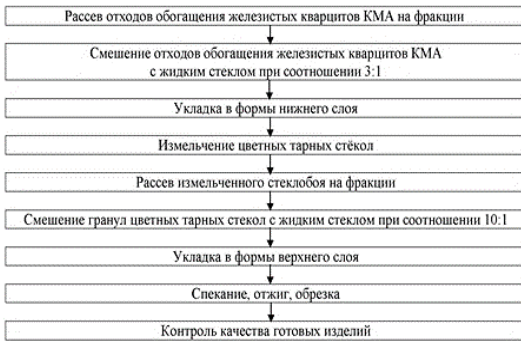


Рисунок 8 – Технологическая схема получения облицовочного материала

отходов КМА и жидкого стекла и обжигали при 795°C с выдержкой при максимальной температуре 30 мин. В результате спекания гранул цветных тарных стекол и отходов обогащения железистых кварцитов КМА образуется монолитная структура с высокими

прочностными характеристиками. Запатентованная разра-

ботанная технология включает следующие технологические операции (рисунок 8).

Известно, что 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. Ввод в состав шихты натриевого жидкого стекла позволяет увеличить содержание Na_2O на поверхности кварцевых зерен, что приводит к частичному их растворению и уплотнению материала. При этом происходит перенасыщение жидкой фазы реакционноспособными соединениями железа.

При термообработке оксиды железа переходит в расплав, а из перенасыщенного расплава возникают новообразования – гематит и гиперстен. Фазовый состав кристаллической фазы нижнего слоя стеклокремнезита представлен кварцем ($\beta\text{-SiO}_2$), гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гиперстеном ($\text{MgSiO}_3\cdot\text{FeSiO}_3$).

Эксплуатационные характеристики облицовочного материала представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Эксплуатационные показатели облицовочного материала

№ п/п	Показатель	Ед. измерения	Значение показателя
1.	Прочность при сжатии	МПа	65,5±1,5
2.	Твердость по Виккерсу	HV	720±10
3.	Морозостойкость	цикл	100
4.	Плотность нижнего слоя	г/см ³	2,46±1,5
5.	Прочность при изгибе	МПа	26±1,5
6.	Водостойкость	гидролитический класс	4/98
7.	Кислотостойкость	%	98,2
8.	Щелочестойкость	%	96,8

В процессе исследований разработаны составы и технологические схемы. Проведены опытно-промышленные испытания и разработаны технологические инструкции.

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 межпорочном 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 (Na, Ca)O·Al₂O₃·4SiO₂·6H₂O и томсонит NaCaAl₂Si₅O₂₀·6H₂O.

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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. 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.

2. Бессмертный, В.С. Плазменная технология получения стекломикросфериков 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.

3. 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.

В изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ

4. 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**, D.V. Kochurin, V.M. Vorontsov, A.V. Cherkasov, A.V. Makarov // Glass and Ceramics. – 2021. – Vol. 78. № 7-8. – P. 271-278. (*Web of Science*, Scopus Q3)

5. *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. (*Web of Science*, Scopus Q3)

6. *Bessmertnyi*, V.S Energy-saving technology of assorted glassware decoration by plasma spraying / V.S. Bessmertnyi, N.M. Zdorenko, V.M. Vorontsov, **M.A. Bondarenko**, N.M. Burlakov, A.V. Makarov, D.V. Kochurin // Glass and Ceramics – 2022. – Vol. 78. – P. 356–361. (*Web of Science*, Scopus Q3)

7. *Min'ko*, N.I. Environmental aspects of cullet usagem in glass-concrete manufacturing / N.I. Min'ko, V.S. Bessmertny, N.M. Zdorenko, **M.A. Bondarenko**, E.E. Isaenko, E.E. Tarasova, A.V. Makarov, A.V. Cherkasov // Glass and Ceramics – 2023. – Vol. 80. №. 5-6. – P. 233-240. (*Web of Science*, Scopus Q3)

8. *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, **M.A. Bondarenko**, V.M. Vorontsov, A.V. Cherkasov, A.V. Makarov, S.V. Varfolomeeva // Glass and Ceramics – 2023. – Vol. 80. № 5-6. – P. 195-200. (*Web of Science*, Scopus Q3)

9. *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, D.O. Bondarenko, **M.A. Bondarenko**, I.A. Antropova // Glass and Ceramics – 2020. – Vol. 77. № 7-8. – P. 303-306. (*Web of Science*, Scopus Q3)

В изданиях, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science

10. *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. Olishov, L.L. Bragina // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1017. – P. 111-121. (*Scopus Q4*)

11. *Bessmertnyi*, V. The glass powders' dispersion effect on the glass-reinforced concrete performance properties / V. Bessmertnyi, O. Puchka, **M. Bondarenko**, V. Gorety // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 1011. – P. 85-91. (*Scopus Q4*)

В других рецензируемых изданиях

12. *Бессмертный*, В.С. Композиционный стеклокристаллический материал на основе стеклобоя и колеманита / Бессмертный В.С., **Бондаренко М.А.**, Здоренко Н.М., Платов Ю.Т., Платова Р.А., Изотова И.А. // Материаловедение. – 2022. – № 4. – С. 27-34.

В сборниках трудов конференций

13. **Бондаренко, М.А.** Плазмохимическая модификация композиционно-го 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.

14. *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.

15. **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.

16. **Бондаренко, М.А.** Исследование влияния степени дисперсности стеклопорошков на вязущие и прочностные свойства стеклобетонов / **М.А. Бондаренко**, Д.В. Кочурин // В сборнике: Международная научно-техническая конференция молодых ученых. Белгород, – 2020. – С. 3283-3288.

17. *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.

18. *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.

Объекты интеллектуальной собственности

19. Пат. 2786468 Российская Федерация МПК C04B 28/26, C04B 40/00, C04B 111/27 Способ получения стеклощелочного вяжущего / Воронцов В.М., Бессмертный В.С., Баранова А.С., Черкасов А.В., **Бондаренко М.А.**; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2022116572; заявл. 20.06.2022; опубл. 21.12.2022, Бюл. № 36. – 5 с.

20. Пат. 2778880 Российская Федерация МПК C04B 28/26, C04B 111/27 Стеклощелочное вяжущее / Воронцов В.М., Бессмертный В.С., Баранова А.С., Черкасов А.В., **Бондаренко М.А.**; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2021134166; заявл. 23.11.2021; опубл. 30.08.2022, Бюл. № 25. – 6 с.

21. Пат. 2789529 Российская Федерация МПК C03B 19/09 Способ получения стеклокремнезита на основе техногенных отходов промышленности / Бессмертный В.С., **Бондаренко М.А.**, Минько Н.И., Кочурин Д.В., Ворфоломеева С.В., Макаров А.В., Черкасов А.В., Дороганов В.А.; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2022122969; заявл. 26.08.2022; опубл. 06.02.2023, Бюл. №4. – 7 с.

22. Пат. 2789530 Российская Федерация МПКС03В 19/09 Стеклокремнезит на основе техногенных отходов промышленности / Бессмертный В.С., **Бондаренко М.А.**, Минько Н.И., Кочурин Д.В., Варфоломеева С.В., Макаров А.В., Черкасов А.В., Дороганов В.А.; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2022122970; заявл. 26.08.2022; опубл. 06.02.2023, Бюл. №4. – 6 с.

23. Пат.2788196 Российская Федерация МПКС03В 19/09 Состав шихты для производства стеклокремнезита / Бессмертный В.С., Воронцов В.М., **Бондаренко М.А.**, Пучка О.В., Черкасов А.В., Бурлаков Н.М., Макаров А.В., Варфоломеева С.В.; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2022122972; заявл. 26.08.2022; опубл. 17.01.2023, Бюл. № 2. – 5 с.

24. Пат. 2788232 Российская Федерация МПКС03В 19/09 Способ получения стеклокремнезита / Бессмертный В.С., Воронцов В.М., **Бондаренко М.А.**, Пучка О.В., Черкасов А.В., Бурлаков Н.М., Макаров А.В., Бондаренко С.Н.; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2022122971; заявл. 26.08.2022; опубл. 17.01.2023, Бюл. № 2. – 6 с.

БОНДАРЕНКО МАРИНА АЛЕКСЕЕВНА

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

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 08.11.2023.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,2. Тираж 100 экз. Заказ № 150

Отпечатано в Белгородском государственном
технологическом университете им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46