

ИССЛЕДОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ КОРРОЗИИ В ЛЕГКИХ БЕТОНАХ С ПОРИЗОВАННЫМИ ЗАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М. Ю. Попов, асп., В. Е. Ваганов, к. т. н., доц., В. В. Решетняк к. т. н., доц.

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

Проблема переработки и использования вторичного сырья становится одной из наиболее актуальных для экономики многих стран. Возможность вторичного использования отходов в различных отраслях народного хозяйства имеет важное значение, т.к. способствует снижению объемов перерабатываемых отходов, нарушающих экологическую обстановку в стране, а также снижает потребности в специально вырабатываемом сырье. Одной из разновидностей таких отходов являются отходы стекольной промышленности, которые в огромных количествах образуются в отвалах и на свалках и до сих пор не находят должного применения. В настоящее время отмечается перспективность применения стекла и его производных в качестве заполнителей для бетонов. В России и в странах ближнего зарубежья активно развивается технология переработки разносортных отходов стекольной промышленности и производство пеностекла – неорганического теплоизоляционного высокопористого материала, представляющего собой вспененную стекломассу. Наибольший интерес для нужд бетонной отрасли представляет гранулированное пеностекло. Низкая плотность (около 150 кг/м^3) в сочетании с высокими теплоизолирующими свойствами и прочностью позволяет использовать гранулированное пеностекло как наполнитель для легковесных ограждающих блоков, легких бетонов, сухих строительных смесей и тепло- звукоизоляционной штукатурок. При средней объемной массе легкого бетона в $600\text{-}800 \text{ кг/м}^3$ прочность композита составляет около $2,5 \text{ МПа}$ (класс бетона В2). При комбинированном использовании пеностекла совместно с мелкозернистым плотным заполнителем (кварцевым песком) плотность легкого бетона может возрасти до 1800 кг/м^3 , а прочность увеличивается до $10\text{-}20 \text{ МПа}$.

В качестве заполнителя для легкого бетона использовалось гранулированное пеностекло марки «НеоПорм» компании ОАО «СТЭС - Владимир». Методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии был проведен химический анализ гранулированного пеностекла (Таблица 1). Содержание кремнезема в материале составляет около 70%. Технология получения пеностекла заключается в нагреве стекольной шихты до $700\text{-}850 \text{ C}$ и ее резком охлаждении, при котором кремнезем переходит в аморфное, реакционное состояние. В связи с этим при применении пеностекла в бетонах существует опасность проявления щелоче-силикатных реакций (щелочной коррозии или ЩСР). Щелочная коррозия бетона – это взаимодействие кремнезема заполнителя с щелочной средой поровой жидкости бетона, при котором образуется силикатный гидрогель, сорбирующий воду и увеличивающийся в объеме. Это приводит к внутренним осмотическим давлениям в теле бетона, которые могут достигать до 20 МПа , вследствие чего происходит деструкция бетона. В настоящее время

существуют специальные методики, позволяющие предсказывать способность тех или иных видов заполнителей к проявлению щелочной коррозии. В работе гранулированное пеностекло исследовалось согласно ГОСТ 8269.0-87* «Щебень из природного камня, гравий и щебень из гравия для строительных работ. Методы испытаний».

В данном исследовании на первом этапе заполнитель различного фракционного состава (2,5-5 мм; 0,315-0,63 мм; менее 0,16 мм (измельченный порошок) помещался в 1 молярный раствор NaOH и выдерживался при 80 С в течение 1 суток. После этого методом титрования определялась концентрация выщелаченного кремнезема в растворе NaOH, которая определяет реакционную способность заполнителя. Полученные результаты представлены в таблице 2. При концентрации более 50 ммоль/л заполнитель считается реакционным. Как видно из результатов, все фракции пеностекла являются потенциально реакционно-способными в бетоне, причем с уменьшением фракционного размера реакционная способность заполнителя возрастает. Концентрация выщелаченного кремнезема измельченного пеностекла (фракция менее 0,16 мм) составляет 1287 ммоль/л, что сравнимо с показателями для минеральных пуццоланических добавок (зола-унос, микрокремнезем, метакаолин), которые применяются для ингибирования щелочных коррозий в бетонах.

Таблица 1.

Усредненный химический состав пеностекла.

Оксид	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Масс, %	70%	13,5%	9,5%	4,5%	1,5%

Таблица 2

Зависимость концентрации выщелаченного кремнезема от фракционного состава пеностекла

Фракция пеностекла, мм	Концентрация выщелаченного кремнезема, ммоль/л
2,5 – 5	269
0,315 – 0,63	425
< 0,16	1287

На втором этапе пеностекло, показавшее потенциальную реакционную способность, испытывалось по ускоренному методу «расширяющихся балочек». Также ускоренный тест прошли балочки на основе неактивного кварцевого песка. Фракционные составы кварцевого песка и гранулированного пеностекла, которые использовались в растворных смесях, подбирались согласно ГОСТ 8269.0-87* и представлены в таблице 3. Т.к. компания «СТЭС - Владимир» не производит гранулированное пеностекло фракционного размера менее 0,63 мм, был сделан перерасчет фракционного состава по объему (табл. 3). В качестве вяжущего использовался портландцемент СЕМ I 42,5 R, имеющий фазовый состав, масс. %: алит – 52-53, белит 17-18, промежуточная фаза 20-22, гипс – 4-5, содержание щелочных оксидов в пересчете на Na₂O_e – 0,4. Соотношение заполнителя к вяжущему соответствовало 1:1. Водоцементное соотношение составляло 0,55.

Растворные смеси закладывались в формы-балочки размерами

20x20x100 мм. В соответствии с методикой испытаний бетонных образцов, первые сутки образцы хранили в формах при 20⁰С и влажности воздуха 100%. Затем их извлекли из форм и поместили в воду.

Таблица 3

Гранулометрический состав заполнителей

Размер фракции заполнителя, мм	Кварцевый песок, %	Гранулированное пеностекло, %
2,5 - 5	10	16
1,25 - 2,5	25	42
0,63 - 1,25	25	42
0,315 - 0,63	25	-
0,16 - 0,315	15	-

В таких условиях их хранили 1 сутки при температуре 80⁰С. Далее балочки извлекли из воды и измерили их длину. Все последующее время образцы хранились в 1М растворе NaOH при 80⁰С в течение 14 суток. Каждый день балочки измерялись, фиксировались относительные удлинения от первоначальных размеров. На рисунке 1а представлены кривые относительных расширений балочек с течением времени, в которых кварцевый песок был замещен пеностеклом в соответствующем процентном соотношении по объему. По результатам видно, что при замещении более 50% заполнителя пеностеклом значительно увеличивается риск возникновения щелочных коррозий в цементном композите. Однако, согласно методике, заполнитель считается неакционноспособным, если относительное удлинение образца бетона в ходе испытаний за 14 суток не превысит 0,1%. На основании этого можно сделать вывод, что использование пеностекла как основного заполнителя не склонно вызывать критические щелоче-силикатные расширения в бетоне. Однако необходимо отметить, что завершающаяся фаза кривых не имеет затухающий характер. Это означает, что в отличие от мелкозернистого бетона, в композите на пористом заполнителе из пеностекла процесс расширения не прекращается к концу испытания. Образцы продолжают расширяться и после 14 дневного срока. Как показывают микроструктурные исследования, силикатный гидрогель формируется в поровом пространстве заполнителя. Как известно из литературных источников, в порах пеностекла обычно образуется гель с низким содержанием кальция, который имеет высокую подвижность и распределяется по всему объему внешних пор. Поэтому внутренние напряжения не возникают до тех пор, пока значительная часть порового пространства пеностекла не заполнится продуктом реакции. Опыты показывают, что при сравнительно одинаковом расширении образцов без замещения и с 30% замещением кварцевого песка пеностеклом их масса увеличилась на 0,5% и 3% соответственно. Очевидно, что несмотря на незначительность относительных удлинений, в образце с пеностеклом образуется силикатный гель, сорбирующий воду и значительно увеличивающий массу образца.

Также была исследована роль соотношения цемента к заполнителю на протекание ЩСР. В качестве заполнителя использовалось гранулированное пеностекло фракционного состава, представленного в таблице 3.

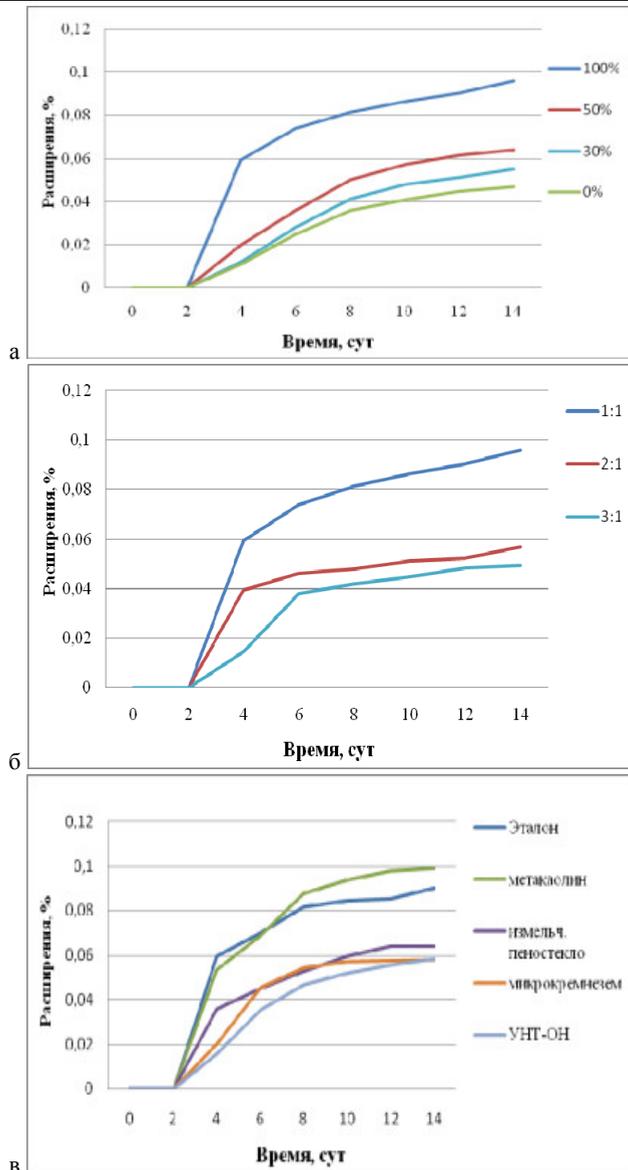


Рис. 1. Относительные расширения цементных балочек: а – в зависимости от процентного замещения кварцевого песка гранулированным пеностеклом; б – в зависимости от соотношения цемент/заполнитель по массе; в – в зависимости от содержания добавок-ингибиторов ЦСП

Водоцементное соотношение составляло 0,55. На рисунке 1б представлены кривые расширения образцов с соотношением цемент/заполнитель 1:1, 2:1 и 3:1 по массе. Как видно из графиков, с увеличением содержания цемента в композите улучшается его стойкость к щелочной коррозии. Особенно заметно это проявляется на ранней стадии эксперимента. Вероятно, это связано с более плотной структурой материала, что значительно затрудняет доступ щелочей к заполнителю, а также позволяет накапливаться гелю исключительно в поровом пространстве заполнителя. При менее плотной структуре цементного камня большее количество геля проникает в его поры, и в дальнейшем создает в нем внутренние напряжения, что значительно увеличивает проявление ЩСР.

Из проведенного литературного анализа известно, что активные минеральные добавки – природные пуццоланы, микрокремнезем, зола уноса, метакаолин и гранулированные доменные шлаки – весьма эффективно препятствуют развитию щелочной коррозии. В работе исследовалась ингибирующая ЩСР активность природных пуццоланических добавок – метакаолина (Индия), микрокремнезема (РФ, г. Новокузнецк), а также измельченного пеностекла и многослойных углеродных нанотрубок, функционализированных гидроксильными группами (УНТ-ОН). Пеностекло фракции менее 0,16 мм было выбрано по причине высокой реакционной способности, сравнимой с микрокремнеземом. По данным последних результатов углеродные нанотрубки способны значительно влиять на структурообразование цементного камня, поэтому они также были включены в исследования. На рисунке 1в представлены относительные расширения композитов на основе пеностекла в зависимости от применения добавок-ингибиторов различной природы. Фракционный состав пеностекла подбирался в соответствии таблице 3. Водоцементное соотношение равнялось 0,55. По результатам видно, что применение измельченного пеностекла, микрокремнезема и УНТ-ОН значительно снижает проявление ЩСР, особенно в начальный период эксперимента. Вероятно, это происходит благодаря упрочнению и общему уменьшению пористости цементного камня. В данном исследовании установлено, что метакаолин, напротив, негативно повлиял на протекание ЩСР. Это можно объяснить влиянием содержащейся в метакаолине фазы Al_2O_3 (35-50%) на распределение силикатного геля

Выводы:

1. Один из перспективных способов переработки разносортных отходов стекольной промышленности – это производство гранулированного пеностекла – теплоизоляционного материала антропогенного происхождения, пригодного для получения бетонов с высокими физико-механическими и теплотехническими характеристиками.
2. Так как содержание реакционного кремнезема в пеностекле составляет не менее 70%, то материал склонен вступать в щелоче-силикатные взаимодействия в бетонах. С увеличением дисперсности реакционная спо-

способность пеностекла возрастает.

3. На основании ускоренной методики испытания цементных балочек на расширение, замещение не более 50% нереакционноспособного заполнителя (кварцевого песка) пеностеклом не способствует критическим щелоче-силикатным расширениям в бетоне. Большее количество пеностекла в бетоне способствует увеличению риска протекания щелочной коррозии в полученном композите.
4. С увеличением концентрации цемента и ростом плотности композита улучшается стойкость образца к щелочной коррозии.
5. Для снижения риска проявления щелочной коррозии в бетонах необходимо применение превентивных мер. Помимо уже известных минеральных добавок – микрокремнезема и метакаолина, значительную ингибирующую активность проявили измельченное пеностекло и углеродные нанотрубки.

Результаты, представленные в данной работе, показывают перспективность использования гранулированного пеностекла в качестве заполнителя для легких конструкционно-теплоизоляционных бетонов. Широкое применение данной технологии будет способствовать увеличению переработки стеклобоя и улучшению экологической обстановки в стране. Однако для более адекватной оценки взаимодействия пеностекла с бетоном необходимы дальнейшие исследования.

Список использованных источников

1. I. Limbachiya M. Performance of granulated foam glass concrete / Limbachiya M., Meddah M. S., Fotiadou S. // *Construction and Building Materials*, Elsevier Science Publishing, Volume 28, Issue 1, March 2012, Pages 759–768;
2. Попов М.Ю. Легкие бетоны на основе пеностекла, модифицированные наноструктурами / Попов М.Ю., Петрунин С.Ю., Ваганов В.Е., Закревская Л.В. // *Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал*. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2012. №6. С. 41-56. URL: [http // www.nanobuild.ru](http://www.nanobuild.ru);
3. Брыков А.С. Ингибирующая активность и превращения минеральных добавок в условиях испытаний цементных композиций на щелочное расширение / Брыков А.С., Воронков М.Е., Мокеев М.В. // *Цемент и его применение*. "Журнал Цемент". 2012. №6 с. 5-10;
4. Lindgard J. Alkali-silica reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing / Lindgard J., Andic-Cakir O., Fernandes I., Ronning T.F., Thomas M.D.A. // *Cement and Concrete Research*, Elsevier Science Publishing, 42, 2012, Pages 223–243;