

Интернет-журнал «Отходы и ресурсы» <https://resources.today>  
Russian Journal of Resources, Conservation and Recycling

2023, Том 10, № 4 / 2023, Vol. 10, Iss. 4 <https://resources.today/issue-4-2023.html>

URL статьи: <https://resources.today/PDF/13NZOR423.pdf>

DOI: 10.15862/13NZOR423 (<https://doi.org/10.15862/13NZOR423>)

1.6.21. Геоэкология (геолого-минералогические науки)

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Кочергина, М. П. Исследование возможности утилизации содового отхода в строительных жидкостекольных композициях / М. П. Кочергина, А. В. Страхов, Ю. Г. Иващенко, Н. В. Веденеева, М. Д. Горнаева // Отходы и ресурсы. — 2023. — Т. 10. — № 4. — URL: <https://resources.today/PDF/13NZOR423.pdf> DOI: 10.15862/13NZOR423

**For citation:**

Kochergina M.P., Strakhov A.V., Ivashchenko Yu.G., Vedeneeva N.V., Gornaeva M.D. Research on the possibility of recycling soda waste in construction liquid glass compositions. *Russian Journal of Resources, Conservation and Recycling*. 2023; 10(4): 13NZOR423. Available at: <https://resources.today/PDF/13NZOR423.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.) DOI: 10.15862/13NZOR423

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК» 2022 г.*

**УДК 691.3**

**Кочергина Мария Петровна**

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия  
Доцент кафедры «Строительные материалы, конструкции и технологии»  
Кандидат технических наук  
E-mail: m-kochergina@list.ru

**Страхов Александр Владимирович**

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия  
Доцент кафедры «Строительные материалы, конструкции и технологии»  
Кандидат технических наук, доцент  
E-mail: strachov83@mail.ru

**Иващенко Юрий Григорьевич**

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия  
Профессор кафедры «Строительные материалы, конструкции и технологии»  
Доктор технических наук, профессор  
E-mail: kafedra.smkt@gmail.com

**Веденеева Наталия Владимировна**

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия  
Доцент кафедры «Экология и техносферная безопасность»  
Кандидат биологических наук  
E-mail: vnv09@yandex.ru

**Горнаева Марина Дмитриевна**

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Саратов, Россия  
E-mail: korneva.marina1998@yandex.ru

**Исследование возможности утилизации содового  
отхода в строительных жидкостекольных композициях**

**Аннотация.** Неизменным трендом последних десятилетий является ужесточение экологических требований к производствам и готовой продукции. В свою очередь в развитии промышленности строительных материалов актуальны вопросы выпуска новых типов инновационных строительных материалов, снижения негативного влияния на окружающую среду, вовлечения отходов в их производство. В последние годы многие научные коллективы ведут активную научно-исследовательскую работу, связанную с вовлечением отхода содового производства в качестве сырьевого компонента в составы строительных композиций. Данный вид отхода, скапливается достаточно в большом количестве, а его способ хранения требует больших площадей и высоких затрат. Отход содового производства, представляет собой минеральный продукт, состоящий в основном из карбоната и сульфата кальция. Это предопределяет его использование в качестве модифицирующего компонента, способствующего повышению водостойкости жидкостекольных строительных композиций. Авторами работы экспериментально подтверждена эффективность модификации кальцийсодержащим минеральным продуктом в виде отхода содового производства. Выявлено, что модификатор не оказывает деструктивного влияния на жидкостекольную систему. Индукционный период твердения сырьевой смеси при рациональном содержании тонкодисперсного содового продукта составляет 55–80 минут, определяя жидкостекольную композицию как весьма технологичную. Установлено, что при введении тонкодисперсной добавки отхода в количестве более 10 % по массе связующего прирост водостойкости образцов составляет порядка 20–30 %. Авторами работы проведена оценка экологической и санитарно-гигиенической безопасности использования отхода содового производства при проектировании рецептур. Установлено, что образец отхода является слаботоксичным и отнесен к 4 классу опасности. По показателю удельной эффективной активности установлена его радиационная безопасность.

**Ключевые слова:** строительные жидкостекольные композиций; жидкое натриевое стекло; кальцийсодержащий модификатор; отход содового производства; водостойкость; класс опасности; радиационная безопасность

## Введение

В развитии промышленности строительных материалов актуальны вопросы выпуска новых типов инновационных строительных материалов, снижения негативного влияния на окружающую среду, вовлечения отходов в их производство, где важным критерием является экологическая и санитарно-гигиеническая безопасность используемого отхода. Особенно актуальным является контроль промышленных отходов на радиационную безопасность и общую токсичность, которые являются их важнейшими свойствами, определяющие возможность вовлечения их в оборот в качестве сырья.

В строительном материаловедении достаточно широкое применение нашли водные растворы силикатов натрия (натриевые жидкие стекла). Доступность исходного сырья и относительная дешевизна определяют натриевые жидкие стекла среди многообразия силикатных систем, входящих в их группу, как весьма перспективный промышленный продукт. Следует отметить, значительно выросший интерес к жидкостекольным системам в различных областях промышленности, чему свидетельствует публикационная активность в этом направлении в последние годы. В свою очередь, в области получения строительных материалов на основе жидких натриевых стекол перспективными являются исследования, связанные с гидротермальным синтезом аморфного кремнезема в едких щелочах и дальнейшим использованием низкомолекулярной вяжущей системы для получения пористых гранулированных материалов [1-3]. Управление процессами структурообразования и формирования свойств таких материалов достигается оптимизацией составов с учётом модульности жидкого стекла, поверхностных свойств минеральных и органических дисперсно-волоконистых наполнителей,

физико-химических характеристик модифицирующих добавок, а также технологических параметров в процессах гомогенизации смесей, термообработки.

Известна проблема повышения водостойкости строительных материалов на основе жидкостекольных систем, которой посвящены работы многих научных коллективов [4–6]. По известным данным с этой целью применяют кальцийсодержащие модификаторы, механизм повышения водостойкости которых при взаимодействии с жидкостекольными системами, основан на способности атомов кальция замещать атомы натрия с образованием различных форм труднорастворимых силикатов кальция [7]. Перспективным кальцийсодержащим модификатором может являться отход содового производства, представляющий собой минеральный продукт, состоящий в основном из карбоната и сульфата кальция.

Невозможно не отметить актуальность вопроса утилизации содового отхода, скапливающегося достаточно в большом количестве, а его способ хранения требует больших площадей и высоких затрат. Также существует риск попадания загрязнений в подземные воды, в результате чего вредные вещества могут попасть в источники питьевого водоснабжения. В последние годы многие научные коллективы ведут активную научно-исследовательскую работу, связанную с вовлечением данного продукта в качестве сырьевого компонента в составы строительных композиций. Выделяют следующие перспективные направления использования содового отхода в производстве известьсодержащего вяжущего, силикатного кирпича, портландцементного клинкера, древесно-цементных материалов и др. [8–10].

### Результаты и их обсуждение

Учитывая вышесказанное, была поставлена задача провести оценку минерального продукта содового производства, как модифицирующего соединения для жидкостекольных композиций с точки зрения возможного повышения их водостойкости, а также экологической и санитарно-гигиенической безопасности его использования при проектировании рецептур.

Образование труднорастворимых соединений при модифицировании вяжущей системы возможно и обеспечивается в первую очередь начальными этапами структурообразования на стадии совмещения связующего и модификатора. Модификатор с точки зрения его эффективности применения должен обеспечить сохранение целостности вяжущей системы. На первоначальном этапе исследования эффективность совмещения жидкостекольного связующего с кальцийсодержащей добавкой — содовым отходом оценивалась как визуально, так посредством сравнения коэффициента размягчения ( $K_p$ ) контрольных образцов с отвердителем — кремнефтористым натрием и образцов, которые дополнительно содержали модификатор.

При изготовлении образцов использовалось товарное жидкое натриевое стекло, традиционный для жидкостекольных систем отвердитель — кремнефтористый натрий, наполнитель — тонкомолотый кварцевый песок, минеральный продукт содового производства. В таблице 1 представлен минералогический состав минерального продукта содового производства. Содовый отход представляет собой достаточно крупные и влажные куски (рис. 1), которые необходимо было высушить и измельчить до состояния тонкодисперсного порошка.

При совмещении связующего с тонкодисперсным содовым продуктом наблюдается выпадение белого осадка, что вероятно является результатом взаимодействия с кальциевыми солями серной и угольной кислоты. Выявлено, что модификатор не оказывает деструктивного влияния на жидкостекольную систему, чему свидетельствует достаточно равномерное его распределение в вяжущей матрице с получением гомогенной вязко-пластичной смеси.

Таблица 1

**Минералогический состав минерального продукта содового производства**

Наименование показателя	Массовая доля компонента в высушенной пробе, %	
	Кускообразный продукт серого цвета с незначительными включениями / рыхлый продукт серого цвета с незначительными включениями	
1	<b>Соединения кальция</b>	78,5/81,4
	CaCO <sub>3</sub>	55/66,2
	CaSO <sub>4</sub>	9,0/7,0
	CaO активный CaO за вычетом CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub>	остальное
2	MgO	6,25/6,9
3	SiO <sub>2</sub>	2,3/1,7
4	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,38/1,10
5	Хлорид-ионы (в пересчете на NaCl и CaCl <sub>2</sub> )	4,68/2,40
6	ППП	10/7,4

*Составлено авторами с использованием результатов анализа представленных образцов*



**Рисунок 1.** Минеральный продукт содового производства (составлено авторами)

Кроме этого установлено, что при введении тонкодисперсной добавки в количестве более 10 % по массе связующего прирост водостойкости составляет порядка 20–30 %. Коэффициент размягчения (Кр) определяли после 7-ми суточного твердения образцов и их водонасыщения в течение 2-х суток. Индукционный период твердения сырьевой смеси при рациональном содержании тонкодисперсного содового продукта составляет 55–80 минут, определяя жидкостекольную композицию как весьма технологичную. Таким образом, экспериментально подтверждена эффективность модификации.

Далее проведена оценка экологической безопасности использования отхода содового производства при проектировании рецептур строительных жидкостекольных композиций. Исследование проводилось с помощью метода биотестирования, преимуществом которого является определение общей токсичности, обусловленной присутствием экотоксикантов.

Класс опасности отхода определяется расчетным и экспериментальным методом или комплексом методов согласно СП 2.1.7.1386-03. При этом расчетный метод применяется, если известен качественный и количественный состав отхода, и в литературных источниках имеются необходимые сведения для определения показателей опасности компонентов отхода.

Для установления класса опасности отхода применяются следующие критерии (регламентируются приказом Минприроды России N 536 от 04.12.2014):

- либо Критерий (1) степень опасности отхода для окружающей среды;
- либо Критерий (2) кратность разведения водной вытяжки из отхода, при которой вредное воздействие на гидробионты отсутствует.

В рамках поставленных задач были проведены исследования по определению Критерия 2, где токсичность водной вытяжки на тест-объекты устанавливали в соответствии со следующими нормативными документами: ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-4, ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 / Т 16.1:2:2.2:2.3.9-06.

При определении кратности разведения водной вытяжки образца отхода учитывали параметр смертности рачков *Daphnia magna* Straus за 96 часов экспозиции и снижения уровня оптической плотности тест-культуры водоросли хлорелла *Chlorella vulgaris* Beijerinck за 22-часовую экспозицию.

Оценка степени токсичности водных вытяжек образцов содового отхода проводилась с соответствии с ГОСТ Р 56236-2014:

- по средней эффективной кратности разбавления (ЭКР<sub>50</sub>) пробы, вызывающую гибель или иммобилизацию 50 % тест-организмов;
- по безвредной кратности разбавления пробы (ЭКР<sub>50</sub>), вызывающую отклонение тест-параметров — выживаемости или иммобилизации — за 48 ч (96 ч) не более 10 % относительно контрольной пробы в соответствии с таблицей 2.

**Таблица 2**

**Степень токсичности проб водных вытяжек**

Степень токсичности проб водных вытяжек растворов (донных отложений)	Значение эффективной кратности разбавления проб водных вытяжек (донных отложений) 96 ч ЭКР <sub>50</sub> , разы
Нетоксичные	1,0
Слаботоксичные	Менее 100
Среднетоксичные	От 100 до 1 000
Высокотоксичные	От 1000 до 10 000
Гипертоксичные	Св. 10 000

*Составлено авторами*

Определение острого токсического действия с использованием тест-объекта *Chlorella vulgaris* осуществлялось следующим образом: по токсичности вытяжек, которые содержат смеси веществ, вызывающие снижение от 20 % или увеличение от 30 % величины оптической плотности тест-культуры водоросли по сравнению с контролем за 22 часа световой экспозиции. В таблице 3 представлены результаты исследования. Регистрация результатов биотестирования исследуемых проб отхода с использованием тест-объекта *Daphnia magna* представлены в таблице 4.

**Таблица 3**

**Регистрация результатов биотестирования исследуемых проб отхода с использованием тест-объекта *Chlorella vulgaris***

Название пробы	Время от начала биотестирования, часы	Тестируемая водная вытяжка пробы, разведения пробы	Оптическая плотность, среднее значение	Отклонение от контроля, %	Оценка качества пробы: оказывает / не оказывает токсическое действие
Контроль	22	-	0,204	0	-
Проба	22	1	0,077	62,25	оказывает
	22	10	0,155	24,02	оказывает
	22	100	0,223	-3,10	не оказывает
	22	1 000	0,184	-3,4	не оказывает
	22	10 000	0,202	0,98	не оказывает
	22	100 000	0,202	0,98	не оказывает

*Составлено авторами*

Таблица 4

Регистрация результатов биотестирования  
исследуемых проб отхода с использованием тест-объекта *Daphnia magna*

№ п/п	Тестируемая проба отхода, концентрация пробы	Продолжительность наблюдения, часы	Смертность дафний в опыте, в % к контролю	Оценка тестируемой пробы
1	2	3	4	5
1	Исходная (100 %)	24 48 96	100 100 100	оказывает
2	Разведение 1:10	24 48 96	0 20 40	оказывает
3	Разведение 1:100	24 48 96	0 0 0	не оказывает
4	Разведение 1:1 000	24 48 96	0 0 0	не оказывает
5	Контроль	24 48 96	0 0 0	не оказывает

Составлено авторами

Согласно данным таблиц оценка токсичности представленного образца отхода (минеральный продукт содового производства) методом биотестирования на тест-объектах *Daphnia magna* Straus и *Chlorella vulgaris* позволила установить следующее:

- токсичными для тест-объектов, в том числе вызывающую гибель или иммобилизацию 50 % тест-организмов, оказались исходная водная вытяжка из образца отхода и ее разведение в 10 раз; все остальные разведения от 100 до 100 000 не оказывали токсического действия. Следовательно, представленный образец отхода является слаботоксичным;
- так как интервал разведения водной вытяжки попадает в кратность разведения от 1 до 100, то согласно приказу Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. № 536 представленный образец отхода относится к 4 классу опасности.

На следующем этапе исследований оценивали радиационную безопасность отхода. Следует отметить, что в целях контроля и предупреждения дополнительного облучения населения все строительные материалы, изделия, минеральное сырье, отходы производства, которые могут содержать повышенные уровни естественных ( $Ra^{226}$ ,  $Th^{232}$ ,  $K^{40}$ ), проходят радиационную экспертизу на соответствие требований к классу материала по показателям радиационной безопасности в соответствии с НРБ-99/2009.

Для измерения мощности амбиентного эквивалента дозы окружающей среды и мощности амбиентного эквивалента дозы фотонного излучения на (рентгеновского и гамма-излучения), а также для измерения плотности потока бета-излучения использовали дозиметр ИРД-02. Для измерений объемной активности радона-222 и количества распадов полония-216, а также эквивалентной объемной активности радона и торона-220 использовали измерительный комплекс Альфарад плюс.

По результатам радиологического исследования образца содового отхода, представленного в таблице 5, по показателю удельной эффективной активности установлена его радиационная безопасность.

**Таблица 5**

**Радиологическое обследование образца отхода**

Наименование измерения	Результаты измерений	Класс материала ГОСТ 30108-94
Активность, Бк	<sup>226</sup> Ra	16
	<sup>222</sup> Th	8
	<sup>40</sup> K	48
Удельная эффективная активность, Бк/кг	54	1 (удельная эффективная активность, Бк/кг до 370)
Эквивалентная доза гамма излучения, мкЗв/ч	0,26	
Эквивалентная доза бета излучения, мкЗв/ч	14	

*Составлено авторами*

**Заключение**

Таким образом, установлена возможность применения минерального продукта — отхода содового производства в качестве сырья для получения строительных материалов на основе жидкостекольных композиций.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Радаев С.С. Применение опалового сырья в производстве строительных материалов: монография / С.С. Радаев, К.С. Иванов, Н.К. Иванов. — Тюмень: ИПК ТГАСУ, 2009. — 111 с.
2. Кудяков А.И. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: монография / А.И. Кудяков, Н.А. Свергунова, М.Ю. Иванов. — Томск: Изд-во ТГАСУ, 2010. — 204 с.
3. Фиговский О.Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокomпозиционных материалов / О.Л. Фиговский, П.Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. — 2014. — № 2 — URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448> (дата обращения: 04.12.2023).
4. Гришина А.Н. Жидкостекольные строительные материалы специального назначения: монография / А.Н. Гришина, Е.В. Королев. — М.: МГСУ, 2015. — 222 с.
5. Малявский, Н.И. О возможности замены фторосиликатных отвердителей жидкого стекла на кальций-силикатные в технологии получения щелочносиликатных утеплителей / Н.И. Малявский, О.И. Журавлева // Вестник Евразийской науки. — 2018. — Т 10. — № 5. — URL: <https://esj.today/PDF/04SAVN518.pdf> (дата обращения: 04.12.2023).
6. Dielectric Control of Compounding-Technological Parameters in Obtaining Silicate Sodium Materials / Y.G. Ivashchenko, M.P. Kochergina, A.B. Zhimalov, A.A. Zhimalov // Glass and Ceramics. — 2021. — Vol. 77, No. 11-12. — P. 452–456. — DOI 10.1007/s10717-021-00331.
7. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия. 1986. 152 с.

8. Использование отходов производства кальцинированной соды для получения известьесодержащих вяжущих и строительных материалов на их основе / А.А. Оратовская, Д.А. Синицин, Л.Ш. Галеева [и др.] // Строительные материалы. — 2012. — № 2. — С. 52–53. — URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17655784> (дата обращения: 04.12.2023).
9. Леонтьев, С.В. Особенности структурообразования силикатного кирпича, полученного с применением твердых отходов производства АО "Березниковский содовый завод" / С.В. Леонтьев, В.А. Шаманов, А.Д. Курзанов // Экология и промышленность России. — 2019. — Т. 23, № 11. — С. 60–65. — DOI 10.18412/1816-0395-2019-11-60-65.
10. Строительные материалы на основе промышленных отходов Республики Башкортостан / Р.Ф. Вагапов, Д.А. Синицин, А.А. Оратовская, Г.В. Тэненбаум // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. — 2012. — № 4(22). — С. 279–284. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18377509> (дата обращения: 04.12.2023).

**Kochergina Maria Petrovna**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia  
E-mail: m-kochergina@list.ru

**Strakhov Alexander Vladimirovich**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia  
E-mail: strachov83@mail.ru

**Ivashchenko Yuri Grigorievich**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia  
E-mail: kafedra.smkt@gmail.com

**Vedeneva Natalia Vladimirovna**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia  
E-mail: vnv09@yandex.ru

**Gornaeva Marina Dmitrievna**

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia  
E-mail: korneva.marina1998@yandex.ru

## **Research on the possibility of recycling soda waste in construction liquid glass compositions**

**Abstract.** A constant trend in recent decades has been the tightening of environmental requirements for production and finished products. In turn, in the development of the building materials industry, the issues of producing new types of innovative building materials, reducing the negative impact on the environment, and involving waste in their production are relevant. In recent years, many scientific teams have been conducting active research work related to the involvement of soda production waste as a raw material component in construction compositions. This type of waste accumulates in fairly large quantities, and its storage method requires large areas and high costs. Soda production waste is a mineral product consisting mainly of calcium carbonate and sulfate. This predetermines its use as a modifying component that helps increase the water resistance of liquid glass building compositions. The authors of the work experimentally confirmed the effectiveness of modification with a calcium-containing mineral product in the form of soda production waste. It was revealed that the modifier does not have a destructive effect on the liquid glass system. The induction period of hardening of the raw material mixture with a rational content of finely dispersed soda product is 55–80 minutes, defining the liquid-glass composition as very technologically advanced. It has been established that with the introduction of a finely dispersed waste additive in an amount of more than 10 % by weight of the binder, the increase in the water resistance of the samples is about 20–30 %. The authors of the work assessed the environmental and sanitary-hygienic safety of using soda production waste when designing recipes. It was established that the waste sample is slightly toxic and classified as hazard class 4. Based on the specific effective activity indicator, its radiation safety has been established.

**Keywords:** construction liquid glass compositions; liquid sodium glass; calcium-containing modifier; soda production waste; water resistance; hazard class; radiation safety