



Получена: 30.12.2022 г.

Приета: 25.01.2023 г.

ВЛИЯНИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ ПРИ РЕЦИКЛИРАНЕ НА СТРОИТЕЛНИ ОТПАДЪЦИ ОТ ГИПСОКАРТОН ВЪРХУ СВОЙСТВАТА НА РЕЦИКЛИРАНИЯ ГИПС

Р. Захариева¹, Б. Симонов²

Ключови думи: строителни отпадъци, гипсокартон, рециклиране, рециклиран гипс

РЕЗЮМЕ

Гипс-съдържащите отпадъци са сред проблемните строителни отпадъци (СО), защото не са инертни и не могат да се депонират на депа за битови отпадъци. От друга страна, обаче, гипсът е напълно рециклируем. В настоящото изследване в лабораторни условия са моделирани процесите на рециклиране на СО от гипсокартон, като са варирани начините на смилане, температурата и времетраенето на изпичане. С помощта на полуколичествен рентгено-фазов анализ (XRD) е оценено наличието на активно вещество (гипс полухидрат). Направени са стандартни изпитвания за оценка на строително-техническите свойства на рециклирания гипс. Резултатите показват, че има възможност за оптимизиране на технологичните параметри, така че да се постигат желани свойства на рециклирания гипс (РГ) при ниска енергоемкост.

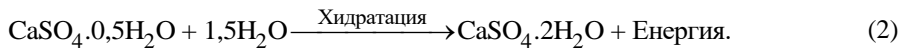
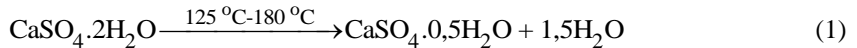
1. Въведение

Гипсът е един от най-старите познати строителни материали. Той е широко използван в строителството за направа на гипсови плоскости, гипсови изделия, гипсови шпакловки и разтвори, при производството на цименти и др. Гипсът може да бъде естествен или изкуствен. Изкуственият гипс е вторичен продукт от сероочистващите

¹ Румяна Захариева, доц. д-р инж., кат. „Строителни материали и изолации“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: zahariewa_fce@uacg.bg

² Борислав Симонов, инж., кат. „Строителни материали и изолации“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: simonov_fce@uacg.bg

инсталации на ТЕЦ, от производство на фосфорна киселина (фосфоргипс) или целулоза. Предимствата на гипса са лесен добив, ниска консумация на енергия при обработка, отлична обработваемост, бързо свързване и втвърдяване, задоволителни механични свойства, добри звуко- и топлоизолационни свойства, повишена устойчивост на високи температури. Гипсът е подходящ за рециклиране в затворен цикъл поради химичния си състав, [1]: гипсовото свързващо вещество е калциев сулфат полухидрат, който може да бъде получен чрез дехидратация на калциев сулфат двухидрат (природен гипс, изкуствен гипс) при изпичане в температурен диапазон между 125 °С и 180 °С (1). Тази реакция е обратима при смесване на калциевия сулфат полухидрат с вода, водеща до хидратация с образуването на калциев сулфат двухидрат, съпроводена с отделянето на топлина (2).



Теоретично, процеси (1) и (2) могат да се повтарят многократно. Според [2 и 3], обаче, конвенционалният гипс и пеногипсът (гипс с добавен пенообразувател) могат да бъдат рециклирани до 3 пъти, без да променят значително механичните си свойства и обработваемостта на гипсовата смес.

Според [4] всяка година в световен мащаб се генерират над 80 милиона тона гипсови отпадъци, от които 15 милиона биват депонирани. В България гипс-съдържащите СО възлизат на около 14 000 тона годишно според [5]. Те не могат да се депонират на депа за инертни (строителни) отпадъци, защото не са инертни. Не е допустимо депонирането на гипсовите отпадъци и на регионалните депа съвместно с битови отпадъци, тъй като гипсовите отпадъци допринасят за образуването на метан (CH₄). Това налага по-специално отношение към депонирането на гипс-съдържащи отпадъци. Много често тези отпадъци се приемат само за съхраняване на отделни площадки за СО или се депонират в специални клетки на регионалните депа.

От друга страна, лесното рециклиране и сравнително малките въздействия върху околната среда при рециклирането на гипса [1] дават възможност за да се реши проблемът с натрупването на тези отпадъци. За ефективното рециклиране на гипса е необходимо да бъдат преодолени редица логистични проблеми, породени от образуването на сравнително малки количества гипс-съдържащи отпадъци от множество генератори. Техничко-икономическите изследвания у нас по тази тема показват, че рециклирането на гипсовите отпадъци може да бъде икономически изгодно при прилагане на децентрализиран модел на управление и подходящи технологии на рециклиране [5, 6].

Настоящото изследване има за цел да оптимизира технологичните параметри при рециклиране на гипса така, че да се получат желани свойства на рециклираното гипсово свързващо вещество при най-малък разход на енергия.

2. Материали и методи

2.1. Конвенционален строителен гипс (КСГ)

За оценка на свойствата на РГ, те са сравнявани със свойствата на конвенционален строителен гипс (КСГ), наличен в търговската мрежа, произведен от природен гипс от „ГИПС“ АД. КСГ е изпитан по стандартни методи в лабораторията към катедра „Строителни материали и изолации“ при УАСГ – табл. 1. По отношение на зърнометрията, преминалото количество през сито 0,25 mm е 100 %.

Таблица 1. Свойства на конвенционалния строителен гипс

Показател	Мерна единица	Метод	Стойност
Обемна плътност	kg/m ³	БДС EN 459-2:2021 [7]	875
Съотношение вода/гипсов състав	–	БДС EN 13279-2:2014 [8]	0,66
Начало свързване	min	БДС EN 13279-2:2014 [8]	6
Край свързване	min	БДС EN 13279-2:1998 [9]	13
Якост на огъване	N/mm ²	БДС EN 13279-2:2014 [8]	3,3
Якост на натиск	N/mm ²	БДС EN 13279-2:2014 [8]	14,2
Обемна плътност на втвърдения разтвор	kg/m ³	БДС EN 12390-7:2019 [10]	1105

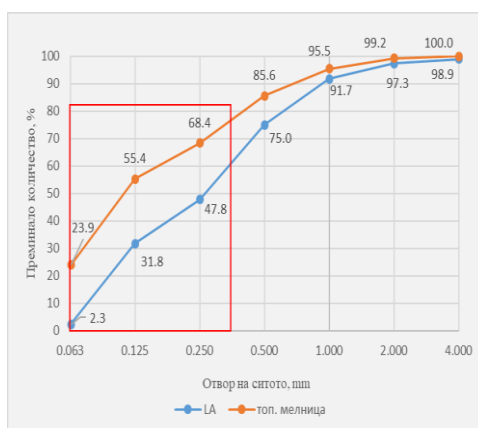
2.2. Рециклиран гипс (РГ)

СО от гипсокартонени плоскости с маса около 100 kg са доставени в лабораторията към катедра „Строителни материали и изолации“ при УАСГ. Гипсокартонените плоскости са класифицирани като тип „А“, произведени от Кнауф България в съответствие с БДС EN 520:2004+A1:2009 и БДС EN 520:2004+A1:2009/NA:2014. Гипсокартонените плоскости са произведени от изкуствен гипс от сероочистката на ТЕЦ „Марица-Изток 3“.

Процесите по механично рециклиране включват натрошаване, ръчно отстраняване на картоната и допълнително раздробяване на гипсовата сърцевина (фиг. 1). По-нататъшното рециклиране на гипса се състои в смилането му. Приложени са два метода на смилане – една част от пробите се смила в апарат Los Angeles на 1000 оборота, съгласно [11], друга част се смила в топкова мелница на 46 грт за 2 часа. На ситовия анализ, показан на фиг. 2, се вижда, че смилането в топкова мелница е по-ефективно, тъй като по-голямо количество е преминало количеството през сито 0,25 mm (68,4 %). Това е и методът, избран за подготовката на проби от рециклиран гипс за последващите изпитвания. За последващи изпитвания е използвана именно фракция 0/0,25 mm, за да може РГ да е със зърнометрия, сходна с тази на КСГ и да са отстранени големите частици гипс и хартия.



Фиг. 1. Отделяне на картоната и натрошаване на гипса



Фиг. 2. Ситов анализ на гипс след смилане в апарат Los Angeles (LA) и топкова мелница

Смленият гипс се разстила в метални тави в слоеве с дебелина около 2 cm и се изпича във вентилируем сушилен шкаф с автоматично регулиране и поддържане на температурата. Избрани са 2 температури на изпичане – съответно 120 °C и 140 °C, както и различна продължителност на изпичане – съответно 2 или 4 часа, по подобие на изследванията, направени в [2 и 12]. Различните технологични параметри при рециклиране на гипса са систематизирани в табл. 2. Охлаждането на пробите се извършва в ексикатор, след което РГ се съхранява в затворени полиетиленови торби, за да не хидратира от влагата във въздуха.

Таблица 2. Технологични параметри при рециклиране на СО от гипсокартон

Означение на РГ	Метод на смилане	Температура на нагряване, °C	Времетраене на нагряването, h
LA	Апарат Los Angeles	–	–
BM	Топкова мелница	–	–
BM-120-2	Топкова мелница	120	2
BM-120-4	Топкова мелница	120	4
BM-140-2	Топкова мелница	140	2
BM-140-4	Топкова мелница	140	4

2.3. XRD Анализ

Ренгено-фазов анализ (XRD) е направен върху проби от 6-те разновидности на РГ по табл. 2. Анализът е извършен в Геолого-географския факултет на Софийския университет с прахов рентгенов дифрактометър Bruker D8 Advance, притежаващ следните технически характеристики: детектор LynxEye с Co K α радиация, вертикален θ/θ гониометър и размер на стъпката от 0,02 (2θ). За структурните данни и полуколичествения фазов анализ е използван софтуерът Diffracplus EVA, използващ кристалографска база данни ICDD-PDF2 [13].

2.4. Обемна плътност в свободно насипно състояние

Обемната плътност на РГ е определена съгласно [7].

2.5. Съотношение вода/гипсов състав

Съотношението вода/гипсов състав е много важна характеристика, тъй като, обикновено, от водопотребността на гипса зависи неговата якост – колкото съотношението е по-малко, толкова якостта е по-голяма. Съотношение вода/гипсов състав е извършено съгласно [8], като е използван методът на насипване.

2.6. Време на свързването

Началото на свързване на гипсовото тесто е определено съгласно действащия стандарт [8], по метода на ножа. Краят на свързване е определен по методика на отменения стандарт [9], с оглед по-пълно характеризиране на РГ и сравнение с КСГ. Край

на свързването е времето в минути, след което натиск от пръст (със сила от 50 N до 60 N) не предизвиква следа в гипсовата паста.

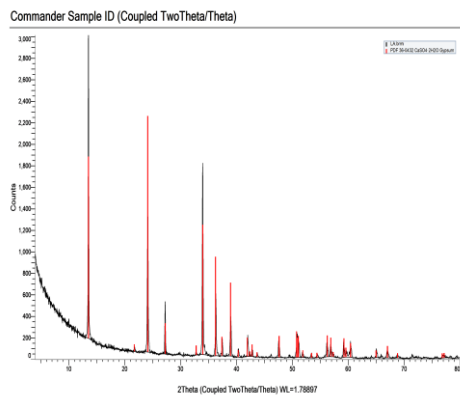
2.7. Якостни свойства

Якостта на опън при огъване и якостта на натиск на втвърдени разтвори от РГ са определени на 7-дневна възраст след изсушаване на пробните образци до постоянна маса при температура 40 ± 2 °C, съгласно [8].

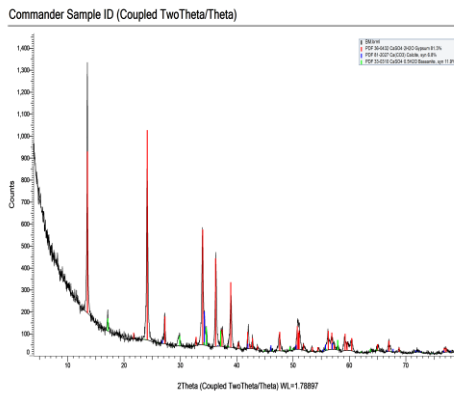
3. Резултати и дискусии

3.1. Наличие на активно вещество (гипс полухидрат)

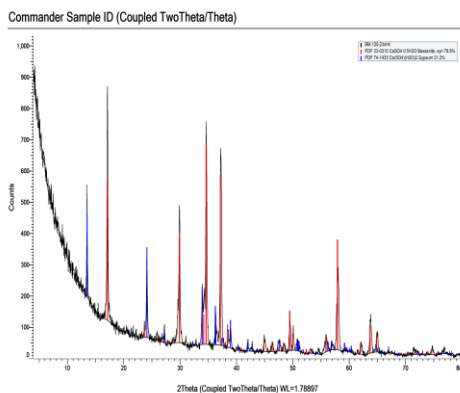
Дифрактограмите от рентгено-фазовия анализ (XRD) на 5 от разновидностите на РГ са показани на фиг. 3 до фиг. 7, а количествените данни са обобщени в табл. 3.



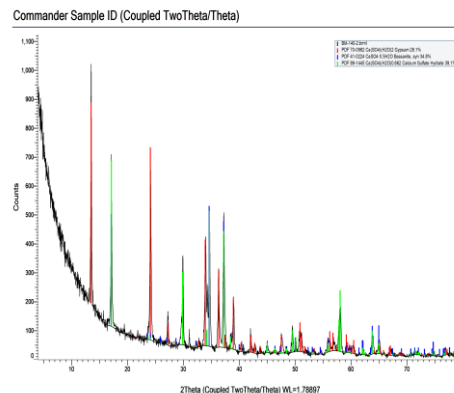
Фиг. 3. XRD на разновидност LA



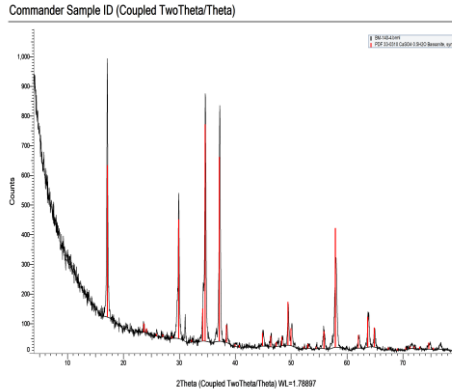
Фиг. 4. XRD на разновидност BM



Фиг. 5. XRD на разновидност BM-120-2



Фиг. 6. XRD на разновидност BM-140-2



Фиг. 7. XRD на разновидност VM-140-4

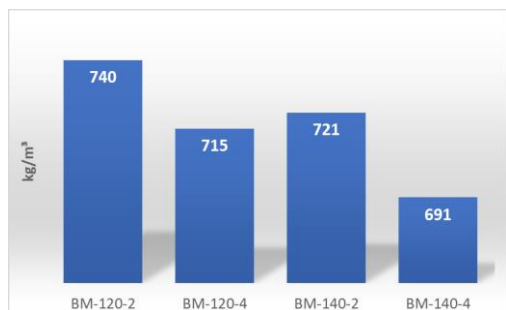
Установено е, че по-интензивното смилане на гипса, в случая това с топкова мелница, може да доведе до частична дехидратация – около 12 % от цялата проба гипс двухидрат се преобразува в полухидрат. Оказва се, че по-голям ефект има продължителността на изпичане, отколкото по-високата температура на изпичане. Когато изпичането е с продължителност само 2 часа, било то при 120 °С или 140 °С, остава една не малка част (една пета до една четвърт) двухидрат.

Таблица 3. Съдържание на полухидрат (В) и двухидрат (G) в разновидностите на РГ

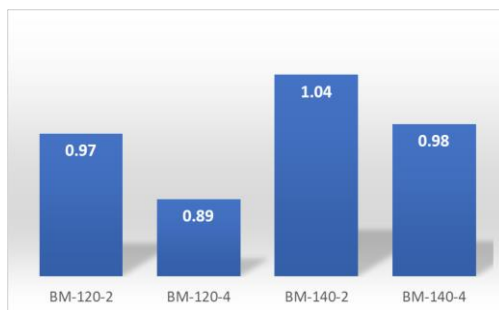
Означение на РГ	Полухидрат (В), %	Двухидрат (G), %
LA	–	100
BM	11,9	81,3
BM-120-2	78,8	21,2
BM-140-2	73,9	26,1
BM-140-4	100	–
BM-120-4	100	–

3.2. Свойства на рециклирания гипс

Обемната плътност в свободно насипно състояние на разновидностите на РГ (фиг. 8) е системно по-ниска от тази на КСГ, получен от изпичането на естествен гипс (табл. 1). Намалението може да достигне до 20 % (при VM-140-4). За подобна плътност (675 kg/m³) на РГ от гипсокартон, изпечен на 180 °С за 24 часа съобщава и [3]. Според авторите, това се дължи на различното подреждане на кристалите, което е организирано и компактно при КСГ, докато при РГ е разпръснато и раздалечено, с големи кухини между тях. Другата причина за по-ниската обемна плътност на РГ е, че последователното хидратиране и дехидратиране води до намаляване на размера на молекулите и до увеличаване на размера на празнините.

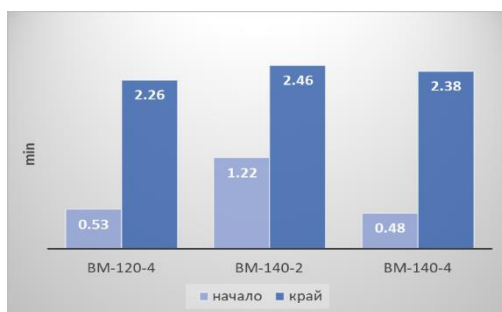


Фиг. 8. Обемна плътност в свободно насипно състояние



Фиг. 9. Съотношение вода/гипсов състав

Съотношението „вода/гипсов състав“ е определено само върху пробите на термично рециклирания гипс, тъй като XRD анализът показва, че в пробите, които не са били подложени на термична обработка, голяма част от гипса (от 80 % до 100 %) не е успяла да се преобразува от дихидрат в полухидрат, т.е. няма свързващи свойства. РГ се характеризира с увеличена водопотребност – фиг. 9, като при BM-140-2 тя е с 35 % по-висока в сравнение с тази на КСГ. Подобен резултат (1,048) докладва [12]. Вероятната причина за повишената водопотребност са по-малките кристали на изкуствения гипс от сероочистка (от който са направени плоскостите гипсокартон на „Кнауф България“ ЕООД) и впоследствие на РГ, в сравнение с кристалите на естествения гипс и КСГ. Други автори смятат, че принос към повишената водопотребност имат микроскопичните частици хартия в РГ с произход отпадъчен гипсокартон, наблюдавани със сканиращ електронен микроскоп [3]. Оказва се, че пробите, третираны термично 2 часа, имат по-голяма водопотребност от тези, третираны 4 часа.



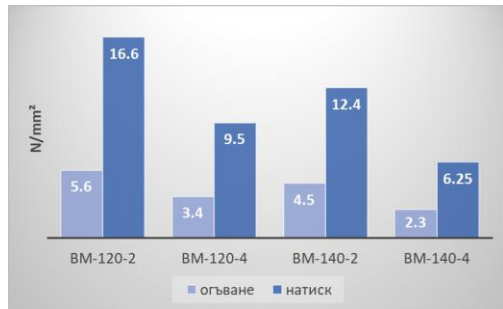
Фиг. 10. Време на свързване на някои разновидности на РГ

Началото на свързване на РГ настъпва след по-малко от 1,5 минути. То е най-кратко (под 1 минута) при пробите без установено наличие на дихидрат (BM-140-4 и BM 120-4) – фиг. 10. Краят на свързване е под 3 минути – фиг. 10, като относително най-късно настъпва при пробата с най-голямо съдържание на дихидрат (BM 140-2), т.е. този РГ е с най-малка активност при началното си взаимодействие с водата. Като цяло, началото и краят на свързване на изследваните разновидности РГ настъпват много по-бързо в сравнение с тези при КСГ (табл. 1). Сравнението с други изследвания е трудно, тъй като много често се прилагат различни методи за определяне на времената на свързване [3, 12, 14]. Например, [12] за РГ със сходна водопотребност (1,048), получен също от отпадъчен гипсокартон тип „А“, докладва за начало на свързване в интервала от 24 до 40 минути, а

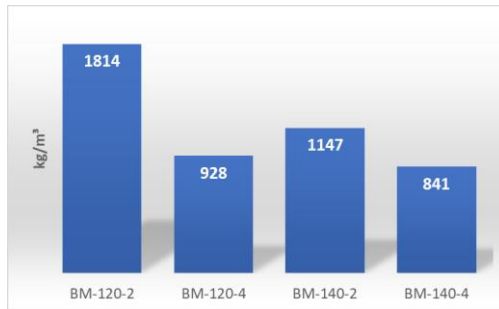
за край – от 27 до 45 минути, в зависимост от температурата и времетраенето на изпичане. Приложеният метод е по [8], но с конус на Вика. За още по-отложено свързване докладва [3] – начало около 42-а минута и край около 60-а минута, при изпичане на 180° за 24 часа, но те са определени по метод с игла на Вика [15].

От проведените изследвания върху якостта на натиск и якостта на опън при огъване на РГ на 7-дневна възраст е установено, че РГ се характеризира със сравнително високи якости, вариращи в доста широк интервал, в зависимост от технологията на рециклиране – фиг. 11. Тези резултати корелират като цяло с други данни [3, 12, 16], но получените стойности за якостта на натиск на изследваните разновидности на РГ са значително по-високи от представените в литературата и се доближават до свойствата на КСГ. Например, за разновидност ВМ 140-2, при който изходният материал гипсокартон тип „А“ е сходен с този в [12], водопотребността на РГ е същата, якостта на натиск е 12,4 МРа, докато при [12] резултатите са от 2,3 МРа до 2,8 МРа, в зависимост от температурата и времето на изпичане. Тази разлика може да се дължи на различния състав на изходния материал, но е много вероятно изследваните разновидности на РГ да са с по-висока активност от тази на РГ по литературни данни.

В същото време, най-високи якости са регистрирани при тези разновидности на РГ, при които има и съдържание на гипс дехидрат (третиран термично 2 часа). Вероятно той служи като център на кристализация при взаимодействието на полухидрата с водата. Това противоречи на някои от резултатите, представени в литературата, според които колкото по-висока е температурата (160 °С, 180 °С или 200 °С) на изпичане, толкова по-висока е якостта на натиск на РГ [16]. При изследваните разновидности на РГ се потвърждава пропорционалността на якостните показатели и обемната плътност на втвърдения разтвор – с най-високи якости (фиг. 11) са разтворите с най-висока обемна плътност (фиг. 12).



Фиг. 11. Якост на натиск и огъване



Фиг. 12. Обемна плътност на втвърден разтвор

Якостта на натиск на повечето разновидности на РГ остава обаче по-ниска, с 13 % до 56 %, от тази на КСГ (табл. 1). Изключение е състав с ВМ-120-2, при който якостта на натиск достига 16,6 МРа, т.е. надвишава със 17 % якостта на КСГ. Якостта на опън при огъване на съставите от РГ е по-висока от тази на КСГ (до 70 %), с изключение на ВМ-140-4, при който има понижение от 30 %. При РГ не се потвърждава зависимостта, установена за съставите от КСГ, че якостта на втвърдения разтвор е обратно пропорционална на съотношението вода/гипсов състав – съставите ВМ 120-2 и ВМ 140-2 имат по-високи съотношения вода/гипсов състав (фиг. 9), но имат и по-високи якостни показатели (фиг. 11). Вероятно при РГ върху якостта оказва съществено влияние фактът, че има преплитане на кристалната структура и повече дефекти в гипсовите кристали, а не добре оформени гипсови кристали и подредена структура като при КСГ [3].

4. Изводи

Резултатите от изследванията показват, че отпадъчният гипс от гипсокартон може да се рециклира сравнително лесно и при нисък разход на енергия. По-интензивното смилане допринася за частична дехидратация на гипса двухидрат. Технологичните параметри са определящи за свойствата на РГ, като по-голямо влияние има продължителността на изпичане (2 или 4 часа), отколкото температурата (120 °С или 140 °С). РГ се отличава от КСГ по по-ниската обемната плътност, много по-кратките срокове на свързване и по-високата водопотребност. Втвърденият разтвор от РГ има сравнително високи якостни свойства и може да бъде прилаган за различни строителни цели.

Голяма част от получените резултати кореспондират с литературните данни, но е установено, че видът на първичния гипс, от който са СО, има съществено влияние върху свойствата на РГ. Някои особености на РГ, например разнопосочният ефект на остатъчния в него гипс двухидрат и липсата на зависимост между якостните показатели и съотношение вода/гипсов състав, се нуждаят от допълнителни изследвания, за да бъде контролирано по-добре качеството на РГ.

Благодарности

Настоящата публикация отразява научноизследователската работа по проект BG05M2OP001-1.002-0019: „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“ за изграждане и развитие на Център за компетентност, финансиран от ОП „Наука и образование за интелигентен растеж“, съфинансирана от ЕС чрез Европейските структурни и инвестиционни фондове.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Weimann, K., Adam, C. et al.* Environmental Evaluation of Gypsum, Plasterboard Recycling, January 2021, Minerals 11(2):101 (DOI: 10.3390/min11020101).
2. *Voccarusso, L., Durante, M. et al.* Recyclability Process of Standard and Foamed Gypsum, Procedia Manufacturing, 47(2020) 743-748 (DOI: 10.1016/j.promfg.2020.04.227).
3. *Erbs, A., Nagalli, A. et al.* Properties of recycled gypsum from gypsum plasterboards and commercial gypsum throughout recycling cycles, Journal of Cleaner Production 183 (2018) 1314-1322, (doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.189).
4. *Zhixin, L., Kaidong, X. et al.* Study on mechanical strength and water resistance of organosilicon waterproofing agent blended recycled gypsum plaster, Case Studies in Construction Materials 14 (2021) e00546.
5. *Evlogiev, D.* Vazmozhnosti za retsiklirane na gips v Bulgaria, Sbornik dokladi ot I-va Mladezhka nauchna konferentsia s mezhdunarodno uchastie „Proektirane i stroitelstvo na sgradi i saorazhenia“, 4-5 noemvri 2021 g., Sofia, str. 18-26, ISSN 2738-7887 (online).
6. *Evlogiev, D., Zaharieva, R.* Opolzotvoryavane na gipsovi stroitelni otpadatsi, Sbornik dokladi ot XXI Mezhdunaroda nauchna konferentsia po stroitelstvo i arhitektura VSU'2021g, 14-16 oktombri, Sofia, tom I, str. 314-323.
7. BDS EN 459-2.2021, Stroitelna var. Chast 2: Metodi za izpitvane.
8. BDS EN 13279-2.2014, Gipsovi svarzvashti veshtestva i gipsovi mazilki. Chast 2: Metodi za izpitvane.
9. BDS EN 13279-2.1998, Gipsovi svarzvashti veshtestva i gipsovi mazilki. Chast 2: Metodi za izpitvane.

10. BDS EN 12390-7.2019, Izpitvane na vtvarden beton. Chast 7: Platnost na vtvarden beton.

11. BDS EN 1097-2.2020, Izpitvania za opredelyane na mehanichni i fizichni karakteristiki na skalni materiali. Chast 2: Metodi za opredelyane na ustoychivost na razdrobyavane (drobimost).

12. *Bumanis, G., Zorica, J. et al.* Processing of Gypsum Construction and Demolition Waste and Properties of Secondary Gypsum Binder. Department of Building Materials and Products, Riga Technical University, LV-1658 Riga, Latvia, (doi.org/10.3390/recycling7030030).

13. *Grigorova, E., Tzvetkov, P. et al.* Facilitated Synthesis of Mg₂Ni Based Composites with Attractive Hydrogen Sorption Properties. *Materials* 2021, 14, 1936.

14. *Wenxiang, C., Wei, Y. et al.* Recycling of phosphogypsum to prepare gypsum plaster: Effect of calcination temperature, *Journal of Building Engineering* 45 (2022) 103511, (doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103511).

15. ABNT NBR 12128.1991, Gypsum for Civil Construction – Determination of Physical Properties of Gypsum Paste – Test Method.

16. *Erbs, A., Nagalli, A. et al.* Determination of physical and mechanical properties of recycled gypsum from the plasterboard sheets, Departamento Acadêmico de Construção Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, (DOI.org/10.1590/0366-69132015613601930).

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS IN RECYCLING OF PLASTERBOARD WASTE ON THE PROPERTIES OF RECYCLED GYPSUM

R. Zaharieva¹, B. Simonov²

Keywords: construction waste, plasterboard, recycling, recycled gypsum

ABSTRACT

Gypsum-containing waste is among the problematic construction and demolition waste (CDW) because it is not inert and cannot be disposed of in municipal waste landfills. However, gypsum is a completely recyclable material. In the present study, the main recycling processes of plasterboard CDW are modeled in laboratory conditions, by varying the methods of grinding, the temperature and the duration of calcination. The presence of the active substance (gypsum hemihydrate) is assessed using semi-quantitative X-ray phase analysis (XRD). Standard tests are applied to evaluate the construction requested technical properties of the recycled gypsum (RG). The results show that there is an opportunity to optimize the technological parameters so that the desired properties of the recycled gypsum binder can be achieved with the least energy consumption.

¹ Roumiana Zaharieva, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Building Materials and Insulations”, UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: zaharieva_fce@uacg.bg

² Borislav Simonov, Eng., Dept. “Building Materials and Insulations”, UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: simonov_fce@uacg.bg