

УДК 666.3

Р. А. Арискина, Е. В. Михайлова, А. В. Сукоркина,
А. М. Салахов

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (Обзор за 2000-2017 гг.)

Ключевые слова: керамическая шихта, техногенные отходы, модифицирующая добавка, экология.

В данной статье проведен аналитический обзор литературы за период 2000-2017 гг. в области вторичного использования техногенных отходов в качестве модифицирующей добавки к керамической шихте. Выявлены сферы применения различных видов отходов в технологии изготовления эффективных керамических материалов.

Keywords: ceramic charge, technogenic waste, modifying additive, ecology.

This article gives a review of the literature during the period 2000-2017 in the field of man-made waste recycling as a modifying additive to the ceramic charge. The spheres of application of various types of waste in the technology of manufacturing effective ceramic materials have been identified.

Введение

Согласно статье №21 ФЗ «Об отходах производства и потребления» одним из основных принципов экономического регулирования в области обращения с отходами является уменьшение количества отходов и вовлечение их в хозяйственный оборот [1].

По данным Росприроднадзора [2], по состоянию на конец 2016 года количество накопившихся в России отходов производства и потребления составило около 41 миллиарда тонн, что составляет прирост порядка 7,7 % по сравнению с 2015 годом. При этом большая часть отходов представлена отходами производства. С 2012 года ежегодно в РФ образуются около 5 миллиардов тонн отходов производства и потребления (рис. 1). Из них используются и подвергаются переработке не более 3 миллиардов тонн, остальное складывают, захороняют или выбрасывают на свалки. Низкий показатель вовлеченности техногенных отходов в качестве вторичного сырья для промышленного производства свидетельствует об отставании России в вопросах создания экологически чистых технологий по сравнению с США, Японией, Германией и странами Западной Европы.

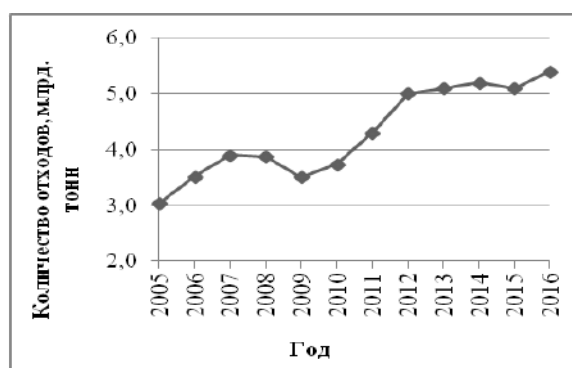


Рис. 1 - Динамика образования отходов производства и потребления в России, млрд. тонн
Прим. До 2009 г. - по данным Ростехнадзора, с 2010 г. - по данным Росприроднадзора

В целях привлечения внимания общества к вопросам экологического развития Российской Федерации, сохранения биологического разнообразия и обеспечения экологической безопасности 2017 год объявлен Годом экологии в России [3].

На данный момент существует множество способов утилизации и переработки отходов производства, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки, однако, по мнению авторов, одним из наиболее оптимальных методов утилизации является внедрение техногенных отходов в технологию изготовления керамических материалов.

Производство керамических изделий – одно из самых материалоемких отраслей промышленности. Острой проблемой данного сектора экономики является истощение природных ресурсов, служащих сырьем для керамической промышленности, что сказывается на качестве и себестоимости керамических изделий. Техногенные отходы могут служить дешевым сырьем и модификатором, улучшающим в некоторых случаях свойства керамического камня. Однако недостаточная изученность техногенного сырья и его поведения при обжиге в составах керамических масс ограничивает его применения в производстве различных видов керамических материалов.

В связи с этим разработка технологий вторичного использования различных отходов производства в керамической шихте является первостепенной задачей благоприятного экологического и экономического развития страны.

Отходы стекольной промышленности

Одним из самых трудно утилизируемых промышленных отходов является стекольный бой. По данным Росприроднадзора, за 2016 год в России образовано 640 тыс. тонн отходов производства стекла и изделий из стекла [2]. Скопление данного вида отхода на стекольных заводах незначительно, так как большая часть брака продукции идет обратно в расплав в качестве плавильного флюса. Однако количество образованного стеклобоя в

качестве отхода потребления представляет серьезную экологическую проблему.

В промышленности перспективным направлением вторичного использования данного вида отхода является создание на его основе строительных материалов. В системе глина – стеклобой содержание последнего компонента может достигать 80%, причем действует он как плавень – снижает температуру спекания, формирует прочную низкопористую структуру [4-6]. С целью улучшения теплотехнических свойств получаемых керамических материалов исходную шихту модифицируют добавкой-порообразователем. Например, применение в системе стеклобой - глина - гидроксид натрия (в соотношении компонентов глина - стеклобой 50:50, гидроксид натрия 4-6%) 2-хпроцентной добавки из антрацита, известняка или газообразателя позволяет расширить сферу применения стеклокерамики в качестве конструкционно-теплоизоляционного материала [4].

Образованная таким способом пеностеклокерамика получила широкое распространение в качестве теплоизоляционного строительного материала.

Отходы топливно-энергетической промышленности

Отходы углеобогащения и угледобычи представляют собой крупнотоннажные образования, с каждым годом ухудшающие экологическое состояние региона. Только за 2016 год в России образовано около 3,4 млрд. тонн отходов угледобычи [2]. Несмотря на большое количество работ, посвященных утилизации отхода в качестве добавки к керамической шихте [7-14], данный отход не нашел широкого практического применения в промышленности из-за высокого содержания в своем составе несгоревших остатков и опасных веществ. В связи с этим целесообразно подвергать его вторичной переработке, например вторичному «сухому» обогащению с использованием новой технологии для выделения излишков угля. Полученные в результате обогащения хвосты, содержащие 3-5 мас.% угля, являются оптимальным сырьем для изготовления строительной керамики [7].

Отходы углеобогащения представлены в основном аргиллитом с гидрослюдами и органической частью (антрацитом), благодаря чему они проявляет пластифицирующие свойства, улучшая формовочные свойства и повышая пластичность шихты. Отход применяется в керамической промышленности в качестве выгорающей и топливосодержащей добавок. Его вводят в состав шихты до 3% по объему, т.е. до 60-80% общей потребности топлива на обжиг изделий. Добавка позволяет интенсифицировать процесс обжига.

В работах [8, 9] исследовалось влияние горючих сланцев и различных отходов углеобогащения на свойства керамических материалов с оптимальным соотношением компонентов: межсланцевая глина – 60%, отход – 40%. Установлена возможность получения теплоизоляционных материалов на

основе углесодержащих отходов, что позволяет использовать их без применения традиционного природного сырья.

Интересен процесс порообразования в системе глина-отход углеобогащения. Для полного сгорания угля в керамической шихте в процессе обжига необходима особая регулировка режима обжига печи. Неполное же сгорание может привести к снижению эксплуатационных характеристик и неполноценному использованию шлама в качестве топливной добавки. Решение проблемы предложено в работе [10], где совместно с угольным шламом в шихту вводятся опоки, микропористая структура которых способствует полному выгоранию угольной составляющей шлама.

В статье [11] исследовалась поровая структура стеновой керамики на основе отходов углеобогащения Абашевской ЦОФ (г. Новокузнецк) и отходов обогащения углистых аргиллитов Коркинского бурогоугольного разреза (Челябинская обл.) с добавкой новокузнецкого суглинка, который относится к умеренно-пластичному сырью. При одинаковом объеме пор их удельная поверхность более развита (в 1,9 раза) в кирпиче на основе углеобогащения. Причем черепок из отходов углеобогащения имеет в 3,5 раза меньше опасных по сравнению с изделиями из углистых аргиллитов. Размер пор в готовых изделиях колеблется в интервале 0,04-4,4 мкм.

Постоянное вредное воздействие на экологическое состояние окружающей среды оказывают и нефтяные шламы, складываемые в шламовых амбарах. За отчетный 2016 год в России образовалось свыше 7 млн. тонн отходов добычи сырой нефти и нефтяного газа [2]. Нефтепродукты обычно относятся к токсичным и умеренно опасным техногенным отходам 2 и 3 классов опасности, из-за чего не могут в полной мере использоваться в производстве строительных материалов. Однако после обезвреживания и очистки от нефтепродуктов добавка из нефтяного шлама в керамическую шихту позволяет получить эффективные керамические стеновые материалы [15, 16]. Причем содержание нефтешлама в шихте может достигать 50% при определенном режиме обжига.

Отходы машиностроительного комплекса

По статистике, ежегодно в России образуется более 1 млн. тонн отходов производства автотранспортных средств и около 1,5 млн. тонн отходов сбора и обработки сточных вод [2], к которым относятся и опасные отходы. Утилизация опасных техногенных отходов представляется наиболее важной экологической задачей. К этой группе принадлежат и шламы очистки сточных вод гальванических производств, обычно относящиеся к 2-3 классу опасности.

Отход гальванического производства представляет собой пастообразное вещество плотностью 1160-1240 кг/м³ с влажностью 65-85%. Возможность его использования в керамической шихте существенно зависит от состава и влажности

шлама, что требует предварительной обработки и сушки отхода. Массовое содержание в составе шлама карбоната кальция существенно влияет на свойства керамических изделий [17-20].

В работе [17] приведены результаты испытаний со шламами гальванических производств ОАО «Атлант», ОАО «БМЗ», РУП «МТЗ» (г. Беларусь) и доказано, что с ростом содержания в опытном образце шламов свыше 9% такие вещества, как карбонат кальция и оксиды железа, увеличиваются, что приводит к нарастанию расплава и интенсивному спеканию черепка. Таким образом, введение в шихту гальванического шлама до 9% способствует сохранению пористой структуры и может применяться в строительстве в качестве добавки.

Напротив, согласно статье [18] введение в состав шихты гальванического шлама Владимирской области способствует снижению прочности образца. В составе гальванического шлама зафиксировано высокое содержание карбоната кальция порядка 40,25%, гидроксида кальция – 16,52% и высокое содержание гидроксида цинка – 11,3%, в связи с чем пастообразный продукт имеет серо-зеленый цвет. Влажность шлама составляет от 60 до 70%. Целесообразно использовать данную добавку в шихту не более 5% в комплексе с 5% модифицирующей добавкой, повышающей прочность изделия, например борной кислоты.

Отходом машиностроительного комплекса являются и сухие порошки, образуемые от размола и сухой регенерации формовочных установок из сплавов металлов. На заводе им. А. М. Горького ежегодно образуются свыше 1 тыс. тонн отхода магнезита, который не может найти применения в производстве [20]. Наличие в составе отхода с высоким содержанием оксида магния (не менее 88%) оксидов щелочных металлов при повышенных температурах способствует образованию легкоплавких эвтектик. Добавка в керамическую шихту не более 5% отхода магнезита открывает широкий горизонт использования данного вида отхода в производстве клинкерных керамических изделий.

Отходы деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности

В России ежегодное образование отходов обработки древесины и производства изделий из дерева, пробки и соломки составляет около 5 млн. тонн [2]. Древесные опилки – широко распространенный материал для керамической промышленности [21, 22]. Длинные волокна опилок армируют глинистые частицы, тем самым повышая сопротивление разрыву и трещиностойкость при сушке образца. Однако образующиеся при выгорании крупные поры снижают прочность и морозостойкость изделий. Несмотря на это, древесные опилки – часто используемая добавка в производстве керамических строительных материалов. Другим отходом деревопереработки является древесная зола, образующая при

выгорании в черепке поры, близкие по размеру к изометрическим.

В связи с ростом производства строительных керамических материалов данные добавки становятся дефицитными. Альтернативной выгорающей добавкой может служить скоп – отход целлюлозно-бумажной промышленности. Скоп так же требует предварительного высушивания и дополнительной обработки. В России образование отходов производства бумаги и бумажных изделий составляет 4,6 млн. тонн в года [2]. Обожженные образцы на основе скопа легкие, с относительно равномерной структурой порового пространства.

Отходы пищевой промышленности

Существенное влияние на экологию оказывают и отходы пищевой промышленности. Ежегодное образование отходов производства пищевых продуктов – около 21 млн. тонн [2]. К ним относятся и сахарные отходы [23, 24]. Свекловичный жом является самым объемным отходом пищевой промышленности. Его используют в качестве корма для скота. Также зольный остаток сахарного производства представляет собой весьма перспективную модифицирующую добавку к керамической шихте. Авторам работы [23] удалось установить два перспективных направления использования данного вида отхода: применение фильтрационного осадка в качестве красящего пигмента при объемном окрашивании керамики (высокое содержание CaO в составе жома) и использование свекловичного жома в качестве поризующей добавки.

Отходы сельскохозяйственного производства

К сельскохозяйственным отходам, применяемым в строительстве, относятся костры льна, отходы зерновых культур, солома и другие отходы перерабатывающих сельскохозяйственных производств. Большая их часть сжигается, либо вывозится на поля запахивания. Однако перечисленные отходы могут служить ценным сырьем для керамической промышленности [23, 25]. Образование отходов сельского хозяйства в России за 2016 год составило около 800 тыс. тонн [2]. В некоторых случаях такие отходы проявляют лучшие свойства, чем аналогичные добавки. Например, костры льна не требуют предварительного измельчения и длительной сушки в отличие от древесных опилок. В связи с этим костры льна на стадии обработки – более экономически выгодное сырье для керамической промышленности.

Удаленное расположение сельскохозяйственных угодий от кирпичных заводов, большой радиус разброса техногенного сырья затрудняют сбор и транспортировку, что не позволяет в полной мере использовать потенциал сельскохозяйственных отходов в керамической промышленности.

Отходы горно-обогатительного производства

В результате добычи металлических руд в России ежегодно образуются около 1 млрд. тонн

отходов [2]. Образующиеся при добыче цветных металлов отходы наносят существенный вред окружающей среде. Применение их в качестве модифицирующей добавки к керамической шихте позволяет получить целый спектр керамических материалов от изделий с пористой структурой до клинкерных изделий [26-32]. В зависимости от преобладающего металла в шламе свойства готовой продукции будут различными. Глиноземсодержащий шлам с высоким содержанием оксида алюминия в керамической шихте будет действовать как отощитель и проявлять свойства термостойкости. С другой стороны, высокое содержание в шламе щелочных металлов приведет к снижению температуры обжига и повышению прочности черепка.

Особое внимание заслуживают «хвосты» обогащения руд с содержанием карбонатов кальция, повышающих пористость керамики. Для снижения их влияния нередко используют различные добавки, повышающие спекаемость черепка [26]. Использование «хвостов» обогащения возможно и без введения в шихту глинистых связующих материалов, если в составе отхода идентифицируется высокое содержание полевых шпатов и кварца. Проведенные испытания в работах [27, 28] доказывают целесообразность использования глинистой части «хвостов» обогащения руд металлов в производстве керамических материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами без использования дополнительных глинистых связующих.

Более того, техногенные отходы обогащения руд могут быть использованы в технологии объемного окрашивания [29]. Добавка в шихту шламистых железорудных отходов окрашивает керамические образцы в различные оттенки от красно-коричневого до черного цветов. Отходы марганцевых руд придают керамическому изделию красно-коричневый цвет с тональностью, существенно зависящей от концентрации добавки в шихте. Отходы обогащения бокситов способствуют окраске керамики в розовато-красный цвет.

Использование техногенных отходов в технологии объемного окрашивания черепка позволяет не только решить экологическую проблему утилизации отходов, но и сэкономить на дорогостоящих красящих пигментах, что способствует снижению себестоимости и повышению конкурентоспособности отечественной керамики.

Заключение

Широкий спектр производства керамических изделий от высокопористых теплоизоляционных строительных материалов до клинкерного кирпича открывает возможности применения большого многообразия техногенных отходов. Однако каждый отдельно образующийся вид отхода, ввиду его уникального состава и отличительных свойств, требует индивидуального подхода к разработке технологии его вторичного использования.

Рассмотренные в статье отходы в качестве модификаторов керамической промышленности позволяют не только расширить сырьевую базу производства керамики, но и сохранить экологическое состояние региона.

Литература

1. Федеральный закон "Об отходах производства и потребления" от 24.06.1998 N 89-ФЗ (с изменениями на 28 декабря 2016 года) (редакция, действующая с 1 января 2017 года).
2. Сведения об образовании, использовании, обезвреживании, транспортировании и размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП (отходы), систематизированные по видам экономической деятельности за год (с изменениями на 20.07.2017); Федеральная служба по надзору в сфере природопользования.
3. Указ Президента Российской Федерации от 05.01.2016 г. № 7.
4. Дамдинова Д. Р. Пеностекла системы стеклобой – глина - гидроксид натрия: составы, структура и свойства / Анчилов Н. Н., Павлов В. Е. // Строительные материалы. - 2014. - №8. - С. 38-40.
5. Павлушкина Т. К., Киселенко Н. Г. Использование стекольного боя в производстве строительных материалов // Стекло и керамика. – 2011. - №5. - С. 27-34.
6. Жерновая Н. Ф., Дороганов Е. А., Жерновой Ф. Е., Степина И. Н. Исследование материалов, полученных спеканием в системе «глина-стеклобой» // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2013. - №1. – С. 20-23.
7. Стороженко Г. И., Столбоушкин А. Ю., Иванов А. И. Переработка углистых аргиллитов для получения керамического сырья и технологического топлива // Строительные материалы. – 2015. - №8. – С. 50-54.
8. Кайракбаев А. К., Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Влияние различных отходов углеобогащения на физико-механические показатели и фазовый состав теплоизоляционных материалов // Стекло и керамика. – 2017. - №2. - С. 23-28.
9. Кайракбаев А. К., Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Фазовый состав теплоизоляционных материалов на основе отходов горючих сланцев // Стекло и керамика. – 2015. - №3. - С. 22-26.
10. Котляр В. Д., Устинов А. В., Ковалев В. Ю., Терехина Ю. В., Котляр А. В. Керамические камни компрессионного формования на основе опок и отходов углеобогащения // Строительные материалы. – 2013. - №4. – С. 44-46.
11. Столбоушкин А. Ю., Иванов А. И., Дружинин С. В., Зоря В. Н., Злобин В. И. Особенности поровой структуры стеновых керамических материалов на основе углеотходов // Строительные материалы. – 2014. - №4. - С. 46-51.
12. Столбоушкин А. Ю., Иванов А. И., Пермяков А. А. Петрографические исследования структуры керамического кирпича из отходов Коркинского угольного разреза // Строительные материалы. – 2013. - №4. – С. 49-53.
13. Стороженко Г. И., Столбоушкин А. Ю., Мишин М. П. Перспективы отечественного производства керамического кирпича на основе отходов углеобогащения // Строительные материалы. – 2013. - №4. – С. 57-61.
14. Котляр В. Д., Явруян Х. С. Стеновые керамические изделия на основе тонкодисперсных продуктов переработки террикоников // Строительные материалы. – 2017. - №4. – С. 38-41.

15. Гурьева В. А. Буровой шлам в производстве изделий строительной керамики // Строительные материалы. – 2015. - №4. – С. 75-77.
16. Орешкин Д. В., Семенов В. С., Чеботаев А. Н., Перфилов В. А., Лепилов В. И., Лукина И. Г. Применение бурового шлама для производства эффективных стеновых материалов // Промышленное и гражданское строительство. – 2012. - №11. – С. 38-40.
17. Левицкий И. А., Позняк А. И. Теплофизические характеристики печных изразцов, полученных с использованием отходов гальванических производств // Стекло и керамика. – 2015. - №4. - С. 18-23.
18. Сухарникова М. А., Пикалов Е. С., Селиванов О. Г., Сысоев Э. П., Чухланов В. Ю. Разработка состава шихты для производства строительной керамики на основе сырья Владимирской области: глины и гальванического шлама // Стекло и керамика. – 2016. - №3. - С. 31-33.
19. Левицкий И. А., Павлюкевич Ю. Г., Богдан Е. О., Кичкайло О. В. Использование осадков сточных вод гальванических производств для изготовления керамического кирпича // Стекло и керамика. – 2013. - №3. - С. 18-22.
20. Салахов А. М., Арискина К. А., Арискина Р. А. Применение отхода магнезита в технологии изготовления высокопрочной керамики // Георесурсы. – 2016. – Т.18. - №3. – Ч.2. – С. 236-239.
21. Карасал Б. К., Монгуш Д. С., Хойлаарак З. К. Влияние выгорающей добавки на свойства керамических изделий // Техника и технология. – 2012. - №4. – С. 29-33.
22. Пиц И. В., Бирюк В. А., Климош Ю. А., Попов Р. Ю., Шидловский А. В. Свойства керамических стеновых материалов при введении различных выгорающих компонентов // Стекло и керамика. – 2015. - №2. – С. 19-23.
23. Пиц И. В., Бирюк В. А., Климош Ю. А., Попов Р. Ю., Шидловский А. В. Свойства керамических стеновых материалов при введении различных выгорающих компонентов // Стекло и керамика. – 2015. - №2. – С. 19-23.
24. Савостина О.А., Крицкая Е.Б. Отходы сахарного производства // Успехи современного естествознания. – 2008. – № 7. – С. 137-137
25. Угрюмов С. А. Использование костры льна в производстве композиционной фанеры // Лесной вестник. – 2005. - №6. – С. 63-65.
26. Щербина Н. Ф., Кочеткова Т. В. Использование отходов обогащения руд цветных металлов в производстве керамических изделий // Стекло и керамика. – 2007. – №10. – С. 31-33.
27. Павлов М. В., Павлов И. В., Линейцев А. В., Павлов В. Ф. Стеклокерамические материалы на основе хвостов обогащения свинцово-цинковых руд // Стекло и керамика. – 2016. - №12. – С. 29-34.
28. Абдрахимов Д. В., Комохов П. Г., Абдрахимов А. В., Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Керамический кирпич из отходов производства без применения традиционных природных материалов // Строительные материалы. – 2002. - №8. – С. 26-27.
29. Столбоушкин А. Ю. Улучшение декоративных свойств стеновых керамических материалов на основе техногенного и природного сырья // Строительные материалы. – 2013. - №8. – С. 24-29.
30. Суворова О. В., Макаров Д. В., Пленнева В. Е. Керамические материалы на основе «хвостов» обогащения вермикулитовых и апатито-нефелиновых руд // Стекло и керамика. – 2009. - №7. – С. 22-24.
31. Кайрабаев А. К., Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Использование алюмосодержащих отходов цветной металлургии в производстве клинкерных керамических изделий // Стекло и керамика. – 2016. - №7. – С. 35-39.
32. Абдрахимова Е. С. Влияние волластонита на структуру пористости керамических плиток на основе отходов цветной металлургии и энергетики // Стекло и керамика. – 2016. - №11. – С. 44-46.

© **Р. А. Арискина** - заместитель директора ООО «НПП «Клинкерная керамика КФУ», e-mail: ariskina_regina@mail.ru; **Е. В. Михайлова** – студентка 3 курса кафедры общей физики Казанского федерального университета КФУ, e-mail: www.jane-1996@mail.ru; **А. В. Сукоркина** – магистр 1 курса кафедры общей физики Казанского федерального университета, e-mail: sukorkina94@mail.ru; **А. М. Салахов** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики твердого тела Казанского федерального университета, e-mail: salakhov8432@mail.ru.

© **R. A. Ariskina** – deputy director of a LLC «RPE «Clinker ceramics KFU», e-mail: ariskina_regina@mail.ru; **E. V. Mikhaylova** - a third year student of General Physics Department of Kazan Federal University, e-mail: www.jane-1996@mail.ru; **A. V. Sykorkina** – Master of General Physics Department of Kazan Federal University, e-mail: sukorkina94@mail.ru; **A. M. Salakhov** - Ph.D.(Tech.), Associate Professor, Department of Solid State Physics of Kazan Federal University, e-mail: salakhov8432@mail.ru.