

УДК 658.567.1

DOI: 10.52531/1682-1696-2024-24-3-72-85

Научная статья

EDN: JVSWMQ

УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ И МУНИЦИПАЛЬНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОПАСНОГО РОСТА ТЕМПЕРАТУРЫ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

В. А. МЫМРИНФЕДЕРАЛЬНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ, Г. КУРИТИБА, ФЕДЕРАТИВНАЯ
РЕСПУБЛИКА БРАЗИЛИЯ

С целью оказания помощи предприятиям в решении их экологических проблем автор в течение более 60 лет разработал методы (составы и технологии) использования около 100 различных типов промышленных и муниципальных отходов (ПМО) в качестве сырья для производства новых экологически чистых материалов со свойствами бетонов без портланд-цемента, керамики, стеклокерамики, огнеупоров, штукатурки, термо- и звукоизоляторов, новых разновидностей топлива с повышенной теплотворной способностью, оснований автодорог, аэродромов, городских и промышленных свалок, ядер плотин и т.д. В результате полевых испытаний, проведенных в различных регионах, включая Сибирь и Север страны, разработанные составы и технологии создания оснований автодорог были включены в строительные нормы СН 25-74 [3] бывшего СССР и широко использованы в строительной практике. В настоящее время автором выполняются проекты для филиалов международных концернов РЕНО, ВОЛВО, БОШ, ОДЕБРЕХТ, ПЕТРОБРАЗ, САНЕПАР, КОСЕЛПА и других предприятий и муниципалитетов Бразилии по использованию их ПМО для производства новых преимущественно строительных материалов с высокой экономической и экологической эффективностью.

Ключевые слова: промышленные и муниципальные отходы, утилизация, новые виды бетона и керамики, высокая экологическая и экономическая эффективность, снижение температуры атмосферы

ВВЕДЕНИЕ

По мнению самого знаменитого космолога Стивена Хокинга [4], главной угрозой человечеству на Земле является загрязнение окружающей среды, ведущее

Original article

RECYCLING INDUSTRIAL AND MUNICIPAL WASTE TO PREVENT DANGEROUS INCREASES IN THE EARTH'S ATMOSPHERIC TEMPERATURE

V. A. MYMRINFEDERAL TECHNOLOGICAL UNIVERSITY,
CURITIBA, FEDERATIVE REPUBLIC OF BRAZIL

In order to assist enterprises in solving their environmental problems, the author has spent over 60 years developing methods (compositions and technologies) for using about 100 different types of industrial and municipal waste (IMW) as raw materials for producing new environmentally friendly materials with the properties of concrete without Portland cement, ceramics, glass ceramics, refractories, plaster, heat and sound insulators, new types of fuel with increased calorific value, foundations for highways, airfields, urban and industrial landfills, dam cores, etc. As a result of field tests conducted in various regions, including Siberia and the North of the country, the developed compositions and technologies for creating foundations for highways were included in the building codes SN 25-74 [3] of the former USSR and are widely used in construction practice. Currently, the author is implementing projects for branches of international concerns RENAULT, VOLVO, BOSCH, ODEBRECHT, PETROBRAZ, SANEPAR, KOSELPA and other enterprises and municipalities of Brazil on the use of their PMO for the production of new, primarily building materials with high economic and environmental efficiency.

KEYWORDS: industrial and municipal waste, recycling, new types of concrete and ceramics, high environmental and economic efficiency, reduction of atmospheric temperature

к росту температуры ее атмосферы до уровня, превышающего возможности выживания людей. В 2016 г. он заявил, что за последние пять лет загрязнение атмосферы Земли увеличилось на 8%. Поэтому единственной возможностью предотвратить экологическую гибель нашей цивилизации является утилизация всех видов отходов, вызывающих загрязнение атмосферы и ускоренный рост ее температуры.

Опыт экспериментальных исследований автора в области утилизации более 100 промышленных и муниципальных отходов (ПМО) показывает, что, несмотря на высокое содержание во многих из них опасных тяжелых металлов, все они вследствие химических и термохимических реакций между компонентами разработанных смесей могут быть использованы для производства экологически чистых преимущественно строительных материалов, заменяя традиционные природные материалы с высокой экономической эффективностью.

ЦЕЛИ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. В очень сокращенном виде показать возможность очистки окружающей среды путем использования наиболее распространенных ПМО в качестве ценных сырьевых материалов для производства как экологически чистых видов керамики, так и бесцементных бетонов.
2. Помочь предприятиям в решении их экологических проблем путем утилизации различных типов ПМО, включая отходы с максимальным содержанием тяжелых металлов.
3. Исследовать термохимические и физико-химические процессы структурообразования новых экологически чистых материалов с высокими заранее заданными показателями механических и химических свойств, соответствующих требованиям национальных стандартов.
4. Разработать новые или адаптировать существующие технологии производства материалов на промышленном уровне.
5. Подготовить новое поколение исследователей и инженеров для продолжения работ в области утилизации ПМО на промышленном уровне с высокой экологической и экономической эффективностью.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ВИДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ И МУНИЦИПАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

В мировой научно-технической литературе имеется значительное количество работ по утилизации ПМО. Принципиальным отличием от них является стремление автора достичь максимального процентного содержания ПМО без природных компонентов или при минимальном их содержании в разработанных материалах с целью наискорейшей очистки окружающей среды.

Отходы черной и цветной металлургии являются одними из наиболее распространенных и опасных отходов мировой индустрии. К ним относятся все типы шлаков черной металлургии (доменных, мартеновских, конвертерных, электросталеплавильных и др.), пыли электрофильтров сталеплавильных производств и шлаков цветной металлургии (Ni, Al, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr, V, и т.д.) и др. В начальных исследованиях автором были использованы золы горючих сланцев [1] и пять

типов шлаков черной металлургии [2] для укрепления природных грунтов с полной заменой двух традиционных слоев дорожных одежд и аэродрома (песка и каменных материалов) [1, 2]. В бывшем СССР разработанные составы и технологии их применения были использованы при строительстве многих объектов и включены во всесоюзные строительные нормы СН 25–74 [3].

Отходы машиностроения: отходы автомобилостроения (жидкие щелочные, пылевидные, пастообразные), формовочные пески и шлаки, шламы гальванических производств, соли нейтрализации аккумуляторных батарей, масляные и влажные отходы точильных процессов, диатомиты с высоким содержанием масел в смеси с гальваническими отходами, высокощелочные шламы и растворы анодизации алюминия, шлаки переплавки свинцовых автомобильных аккумуляторов и шламы производства компьютерных плат и др.

Отходы горнодобывающей промышленности: бокситовый красный шлам (КШ) с повышенным содержанием железа и алюминия. Обычно одну тонну алюминия производят из 6 тонн боксита, генерируя от 2 до 5 т СО с высокой щелочностью (рН = 13,5) и содержанием таких опасных элементов, как As (110 мг/кг), Hg – 1,2 мг./кг и Cr – 660 мг/кг. Накопления их привели к громким экологическим трагедиям в Венгрии (Айка, 2010 г.) и в Бразилии (2015 и 2019 гг.).

Были изучены вскрышные грунты различных месторождений, отходы горных пород с повышенным содержанием тяжелых металлов, хвосты флотации и шлак от плавки свинцовой руды, отходы переработки горных пород: гранита, мрамора, сланца, карбонатов, серпентинита и др., выветренные горные породы, шлам обогащения железной руды, хвосты добычи полезных ископаемых (золота, алмазов и др.), рудный травильный грунт, шламы очистки шахтных вод с повышенным содержанием солей и руд, отходы изготовления асбестовых материалов, хвосты добычи и переработки ярозита (в Испании), шлам анодирования алюминия, жидкие отходы алюминиевого производства (в Испании), отходы производства гипсовых изделий, отход фосфогипса при производстве фосфорных удобрений, мелкая фракция разработки угольных месторождений, пыль древесного угля, шламы углубления каналов морских портов.

Муниципальные отходы: шлам городских очистных станций в качестве топлива с повышенной теплотворной способностью, золы сжигания шлама городских очистных станций, золы сжигания шламов городских свалок, донные грунты шламохранилищ городских свалок с высоким содержанием тяжелых металлов, шламы опреснения морской воды, шлам городских станций водоочистки без предварительной сушки, без обжига и без цемента, шлам драгирования осадков портов, рек и водоемов без предварительной

сушки, золы и шлаки мусоросжигания, шламы фильтров промышленных и городских прачечных, отходы кожевенных производств.

Отходы строительства и сноса сооружений: отходы производства извести, отходы производства цемента, гидратированный отход использованного гипса, смеси отходов строительства и сноса сооружений без применения цемента, отходы производства и применения штукатурных материалов, отходы бетона, шламы и вода мойки бетоновозов, отходы стекла (обрезки, зачистки и полировки стекла, изоляторы и пр.), отходы производства фарфора (электроизоляторов, посуды и т.п.), отходы асбоцементных материалов.

Отходы целлюлозно-бумажной и картонной промышленности: шламы производства целлюлозы, зола и другие отходы производства бумаги, шламы производства красок декоративной бумаги, шламы реутилизации картона, шламы производства бумаги.

Отходы нефтехимии: отход переработки нефти, отход окраски автомобилей на автомобильных заводах, отработанная пыль чернил принтеров, жидкие высокощелочные отходы нефтехимических производств, использованные катализаторы нефтеперегонки с высоким содержанием тяжелых металлов, тяжелые масляные шламы нефтеперегонки, катализатор синтеза метанола, зола сжигания грунтов после аварийного разлива нефти, мелкие отходы добычи и переработки горючих сланцев, отходы горючих сланцев после экстракции нефтепродуктов,

Отходы энергетики: зола сжигания древесины, горючего сланца, угля и др., отходы шлифовальных производств в металло-механической отрасли, карбонатный шламы от очистных котлов ТЭЦ (Россия), зола от процессов газификации органических материалов, зола от сжигания городских отходов.

Отходы химической промышленности: различные отходы химических предприятий (пыль электрофильтров, жидкие щелочные отходы и т.д.), полиуретановые отходы устаревших морозильных и холодильных агрегатов, отходы производства сульфата алюминия, шламы производства фосфорных и азотных удобрений, пасты производства моющих средств, шламы производства косметической и парфюмерной продукции (шампуни, кондиционеры, мыло, губные помады, дезодоранты, кремы и кремы депиляции, зубные пасты, солнцезащитные средства, средства защиты кожи от насекомых и др.), шламы производства кальцинированной соды, шламы производства панелей МДФ, катализаторы синтеза этилового спирта и метанола, шламы производства и использования масляной краски.

Отходы аграрного комплекса: золы сжигания шелухи и стеблей (кофе, риса и других зерновых), кофе, сахарного тростника и т.п., отходы животных после выделения метана для производства топлива с высокой теплотворной способностью, некондиционный кофе.

РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И БЕЗЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ИЗ ПМО

В качестве примера ниже приведены в предельно сокращенном виде основные результаты разработки из ПМО двух типов строительных материалов:

1) керамических материалов путем проведения термохимических процессов для надежного связывания тяжелых металлов исходных компонентов опасных ПМО;

2) бесцементных бетонов путем проведения процессов физико-химического взаимодействия исходных ПМО.

Керамические материалы из ПМО

Утилизацию ПМО и исследование термохимических процессов перевода опасных отходов в экологически чистую керамику можно рассмотреть на примере одного из самых сложных по вещественному составу шламов производства легковых автомобилей (ШПА) завода РЕНО, г. Куритиба, Бразилия. На нем все отходы завода (гальваника, масло, краски, отходы стекла и синтетики, глины, горелый песок и др.) по трубам сбрасываются водой в общий бассейн, откуда отстоявшаяся вода возвращается для повторного использования, а оставшийся на дне шламы удаляются в открытый заводской шламонакопитель, засоряя окружающую среду.

Химический состав ШПА состоит преимущественно из Cr – 28,53%, Zn – 20,28%, Cu – 3,78%. Кроме того, в нем было много других тяжелых металлов (Cu, Se, Co, Ni, W, Sn и Pb), содержание каждого из которых составляло 0,21–0,67%, всего 1,97% от общего количества отходов. Большое число тяжелых металлов и их высокое содержание позволяют отнести этот шламы к опасному материалу первого класса [6]. Высокое значение потерь при прокаливании (39,11%) можно объяснить наличием органических компонентов (в основном смол, масел, красок, синтетики, чернил).

Вторым компонентом разработанной керамики служили стекольные отходы (СО) с типичным для стекла химическим составом: преимущественно SiO_2 – 69,33%, CaO – 7,46%, Na_2O – 10,13% и K_2O – 8,50%; в нем также присутствуют тяжелые металлы, но в относительно небольшом количестве: Zn – 0,07%, Pb и Sr – 0,02%, с незначительным ППП = 0,45%.

Третьим компонентом служила глинисто-песчаная: смесь (ГПС) с химическим составом, обычным для этих природных материалов: SiO_2 – 54,58%, Al_2O_3 – 21,40%, Fe_2O_3 – 8,33%, K_2O – 4,98%, MgO – 1,53% и ППП = 7,91% в основном за счет сжигания органики и диссоциации карбонатов.

Минеральный состав исходных компонентов

Шламы ШПА преимущественно состоит (рис. 1А) из аморфного материала с небольшим включением кристаллов кварца под углом $2\theta = 51^\circ$ and 62° ; близок к нему по минеральному составу стекольный отход СО, но с заметно большим количеством пиков

кварца между $2\theta^\circ = 28^\circ$; ГПС также состоит из очень большого количества аморфной фазы с малым количеством кристаллов глинистого минерала иллита $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, железистого минерала магнетита Fe_3O_4 и кварца SiO_2 .

Структура сырьевых материалов

СЭМ-изображения трех исследуемых сырьевых материалов (рис. 2) показали, что все частицы во всех исходных компонентах не были химически связаны, демонстрируя только механические контакты друг с другом.

Они состоят из частиц и пор между ними самых разных размеров и форм. Частицы стекла (рис. 2Б) состоят из почти идеальных сфер диаметром от 10 до 300 мкм и их фрагментов разных размеров и конфигураций, образовавшихся в результате процесса очистки металла мелкими сферами стекла и сжатым воздухом.

Физические свойства разработанной керамики

Разработанные образцы керамики были испытаны методами сопротивления на изгиб в трех точках, на водопоглощение, линейную усадку и плотность керамики с целью определения ее механических и физических свойств. Для исследования процессов структурообразования новых материалов были использованы методы РФА, СЭМ, ЭДС и ЛАММА. Для контроля экологических показателей были проведены испытания на выщелачивание и растворимость металлов в стандартных растворах кислот.

Сопротивление на изгиб керамики после обжига при различных температурах

Содержание ШПА изучали в интервале 0–10 мас. % (табл. 1) для удовлетворения требований производителей керамики. После обжига образцов в течение 6 часов при температурах 700, 750, 800, 850, 900, 950 и 1000° С в течение 6 часов все составы показали сопротивление изгибу от 3,2 до и 19,8 МПа.

В соответствии с бразильским техническим стандартом NBR 15270-3 [6] полнотелые кирпичи классифицируются по их нагрузкам на изгиб для керамики класса А < 2,5 МПа, класс Б 2,5–4,0 МПа, и класс С > 4,0 МПа. Значит, прочность разработанной керамики после обжига при 700° С удовлетворяет высшие требования государственных норм и подолжает расти с ростом температуры обжига, в 3–5 раз превышая эти нормы после обжига при 1000° С и заметно превышая прочность традиционного состава 7 из природных компонентов глинисто-песчаной смеси. Этот факт демонстрирует положительное влияние исследуемых отходов на прочность керамики.

Водная абсорбция (WA) керамики

Результаты испытаний разработанных керамических материалов на водопоглощение (табл. 2) коррелируют с количеством открытых пор. Поэтому значения WA стабильно снижались с повышением температуры обжига и частичным плавлением исследуемых образцов. Состав 6 показал самое низкое

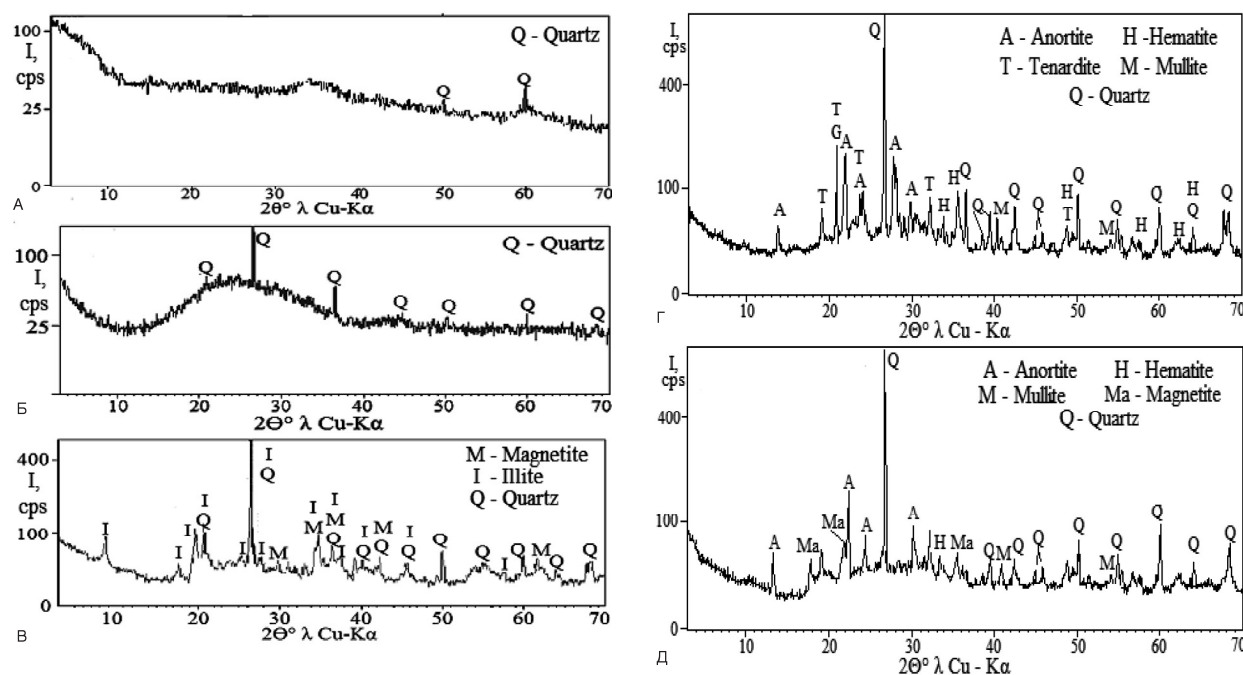
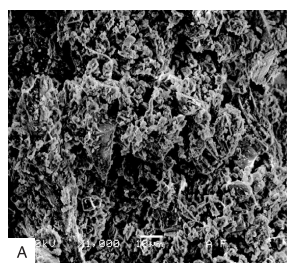


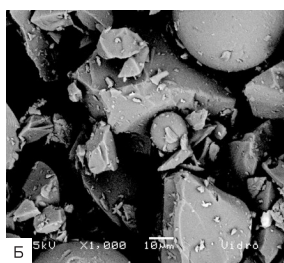
РИС. 1.

Рентгеновские диффрактограммы исходных компонентов: А – шлам производства автомобилей (ШПА), Б – стекольный отход (СО), В – глинисто-песчаная смесь (ГПС), Г – состав 4 после обжига при $T = 700^\circ$ и Д – при 950° С в течение 6 часов

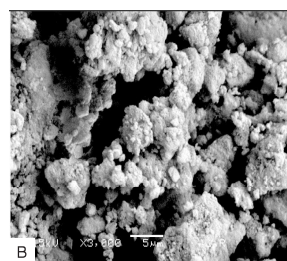
водопоглощение с WA (3,73%) при 1000° С, за ним следовали керамика 4 (4,28%) и керамика 3 (5,06%), что полностью согласуется со значениями сопротивления изгибу (табл. 1). Керамические образцы из традиционной глино-песчаной смеси состава 7 показали самый высокий WA (9,71%) из-за отсутствия во флюсах элементов ШПА и СО. Второе место по более высокому WA заняла керамика 1 с наименьшим содержанием ШПА (3%) и 5% СО (табл. 2), за ней следует керамика 2 с 5% и 7% содержанием ШПА и СО соответственно. Значения стандартного отклонения водопоглощения исследуемых образцов варьировались в пределах 0,9–1,6% и увеличивались с увеличением температуры обжига.



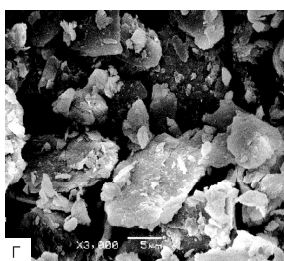
×1000 20µm



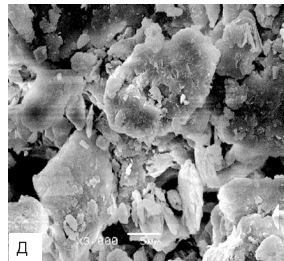
×1000 10µm



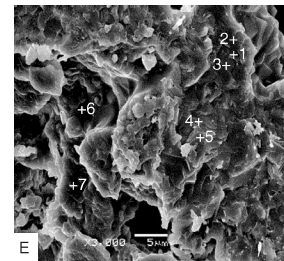
×1000 20µm



×3000 5µm



×3000 5µm



×3000 5µm

РИС. 2.

Микроструктура А – ШПА, Б – СО, В – ГПС, Г – смесь состава 4, Д – состав 4 после обжига при $T^{\circ} = 700^{\circ}$, Е – при 950° С и точки химического микроанализа методом ЭДС

ТАБЛИЦА 1.

Прочность на изгиб образцов керамики, обожженных при различных температурах

№	Составы, вес %			Прочность на изгиб (МПа) керамики после обжига при T° С						
	ШАП	ПГС	СО	700	750	800	850	900	950	1,000
1	3	92	5	4,3	5,6	7,0	8,3	10,2	11,3	13,1
2	5	88	7	5,4	6,2	7,9	10,3	11,8	13,0	15,8
3	7	83	10	6,3	7,1	9,4	11,8	12,9	14,5	16,3
4	10	80	10	6,5	7,3	11,2	11,8	14,3	14,5	15,5
5	8	86	6	5,8	6,9	8,7	10,6	11,8	12,5	14,1
6	0	90	10	4,1	5,4	8,2	14,5	16,9	17,6	19,8
7	0	100	0	3,2	5,3	8,8	9,6	11,6	12,8	15,0

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ РАЗРАБОТАННОЙ КЕРАМИКИ

Анализ минерального состава разработанной керамики (рис. 1Г, Д), изменения микро-морфологической структур (рис. 2Г, Д и Е) в процессе обжига, а также большое различие химического состава ближайших точек 1–3 и 4, 5 методом ЭДС показывает увеличение высокого фона аморфных структур и появление новых пиков кристаллических структур крайне низкой интенсивности. Эти результаты доказывают, что в процессе обжига исходных смесей происходит синтез преимущественно аморфных новообразований, что и объясняет как рост прочности керамики (табл. 1), так и уменьшение водной абсорбции (табл. 2) при увеличении температуры обжига всех смесей.

При обжиге смеси компонентов (рис. 2Е) разрозненные частицы превращаются в плотную стеклообразную структуру с достаточно большим количеством пор разных размеров и конфигураций. Наличие пор свидетельствует о процессе плавления смесей с газообразованием при химическом взаимодействии компонентов и горении органических веществ СМ (масла, красок, смол и других отходов) машиностроения.

ТАБЛИЦА 2.

Изменение водной абсорбции (%) после обжига керамики при T°С

№	Составы, вес %			Водная абсорбция (%) после обжига при T°С						
	ШПА	ГПС	СО	700	750	800	850	900	950	1,000
1	3	92	5	25,17	23,45	19,67	16,54	14,41	10,45	9,48
2	5	88	7	27,28	27,86	22,86	20,51	17,03	9,67	6,14
3	7	83	10	19,14	16,58	16,10	14,04	9,34	7,98	5,06
4	10	80	10	17,28	16,69	15,65	13,56	9,98	6,93	4,28
5	8	86	6	21,38	20,80	18,94	13,26	10,46	7,89	5,98
6	0	90	10	19,34	18,44	17,59	14,12	9,59	6,53	3,73
7	0	100	0	31,36	28,68	25,79	24,62	19,98	11,79	9,71

Выщелачивание и растворимость тяжелых металлов разработанной керамики.

Сравнение экспериментально полученных значений выщелачивания и растворимости металлов из ШПА и керамики состава 4 (табл. 3, 4) со стандартными Бразилии NBR 10004 [6] показывает большой запас в этих показателях практически для всех элементов, особенно для тяжелых металлов.

Несомненно, этот запас существует и для Sn, Zn и Ni, но в Бразилии еще не разработаны требования к лимитам этих чрезвычайно опасных металлов. Технология изготовления керамики обеспечивает надежное химическое связывание опасных элементов ШПА исследуемого сырья до нерастворимого состояния.

Повышение температуры обжига с 700°С до 850°С приводит к значительному расплавлению компонентов и их механическому и химическому связыванию с резким (до 14037,5 раз) снижением выщелачивания металлов.

СВОЙСТВА БЕЗЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ИЗ ПМО

В качестве примера приготовления бесцементных бетонов из ПМО и их свойств ниже приведены составы из красного шлама (КШ) боксита (52–78%) Павлодарского алюминиевого завода Казахстана в смесях с конвертерным шлаком Карагандинского металлургического комбината (20–45%) и отходом производства извести (ОПИ) в количестве 2–3%.

Свойства разработанных бесцементных бетонов из ПМО

Химический состав использованных ПМО

Химический состав шлама характеризуется высоким модулем основности Мосн., что хорошо характеризует его вяжущие свойства (табл. 5):

$$\text{Мосн.} = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) = \\ = (42,7 + 9,9) / (15,8 + 3,6 + 19,2) = 52,6 / 38,6 = 1,36.$$

Красный шлам (КШ) содержит большое количество тяжелых металлов, превышающее санитарные

нормы Бразилии NBR 10004 [7]. В частности, методом РФА установлены значения Zn – 0,72%, Ni – 1,26%, Ba – 0,79%, Cu – 1,32%, Sn – 1,18%, Cr – 0,54%. Наряду с чрезвычайно высоким уровнем щелочности (pH = 13,5) КШ относят к экологически опасным материалам.

Минеральный состав из ПМО

На всех дифрактограммах сырьевых материалов (рис. 3), особенно шлама (рис. 4Б), хорошо виден высокий уровень рентгеновского фона, типичный для аморфного материала, а также большое количество рентгеновских пиков кристаллических структур акерманита и кварца. Отход обогащения боксита КШ содержит кроме боксита минералы железа (магнетит и гематит) и кварц вмещающих пород. Среди пиков отхода производства извести ОПИ (рис. 4В) хорошо видны пики кварца SiO₂, очень слабые пики портландита Ca(OH)₂, исходных минералов карбонатных пород кальцита CaCO₃ и магнезита MgCO₃, что является убедительным подтверждением низкой температуры обжига природных карбонатов для производства извести.

Большинство частиц КШ и ОПИ, исследованные методом электронной микроскопии (рис. 4А, Б), имеют большее разнообразие частиц по размерам от одного до 10 микрон с острыми углами. ОПИ (рис. 2В) имеют округлую форму частиц разных размеров, слипшихся в конгломераты различных размеров и форм.

Растворимость и выщелачивание металлов из красного шлама

Растворимость и выщелачивание металлов из красного шлама боксита (КШ, табл. 6) значительно превышают величины, допустимые бразильскими нормами NBR. Поэтому перевод этих металлов в химически нерастворимое состояние является основным требованием, предъявляемым ко всем материалам, разработанным на основе ПМО. Сопоставление величин растворимости и выщелачивания металлов, представленных в таблице 6, показывает, что в составе 8 это требование выполнено с большим запасом этих величин, по сравнению с бразильскими нормами NBR.

ТАБЛИЦА 3.

Выщелачивание и растворимость металлов из образцов состава 4 после обжига при 700° С

Элемент	Выщелачивание, мг/л			Растворимость, мг/л		
	ШПА	Состав 4	NBR	ШПА	Состав 4	NBR
Ba	94,1	12,7	70,0	18,13	< 0,001	0,7
As	12,42	0,09	1,0	< 0,001	0	0,01
Cr total	34,15	н.о.	5,0	< 0,05	н.о.	0,05
Fe	43,07	<0,05	*	60,16	<0,05	0,3
Ni	12,05	0,81	*	33,00	0,06	*
Zn	8,14	<0,002	*	13,27	< 0,0002	5,0
Al	49,85	0,1	*	64,16	0,1	0,2
Cu	*	<0,005	*	< 0,05	<0,005	2,0
Cd	4,005	н.о.	0,5	6,037	н.о.	0,005
Pb	11,17	н.о.	1,0	<0,01	н.о.	0,01
Sn		<0,01	*	*	н.о.	*
Hg	6,125	*	0,1	8,219	*	0,001
Mn	0,01	0,01			0,01	0,1

Примечание: NBR – нормы Бразилии NBR 10004; н.о. – не обнаружено. * – не определено в нормах Бразилии.

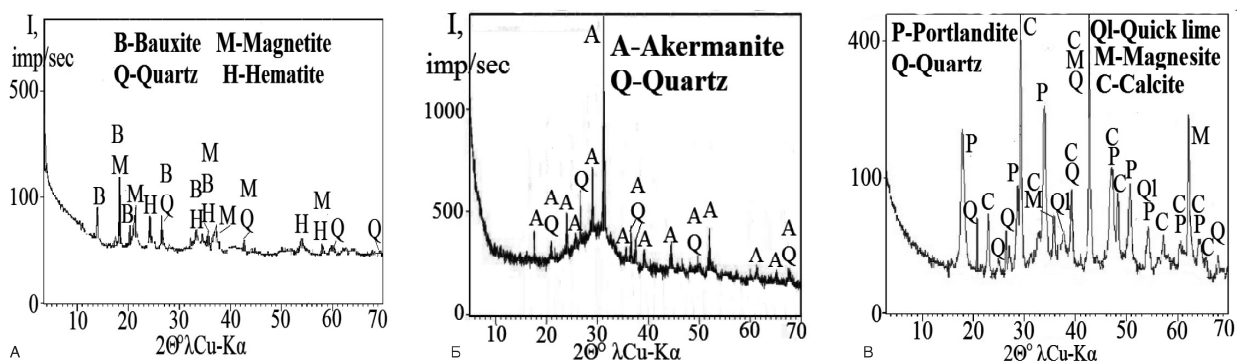


РИС. 3.

Рентгеновские дифракционные картины сырья: А – КШ, Б – шлак and В – ОПИ

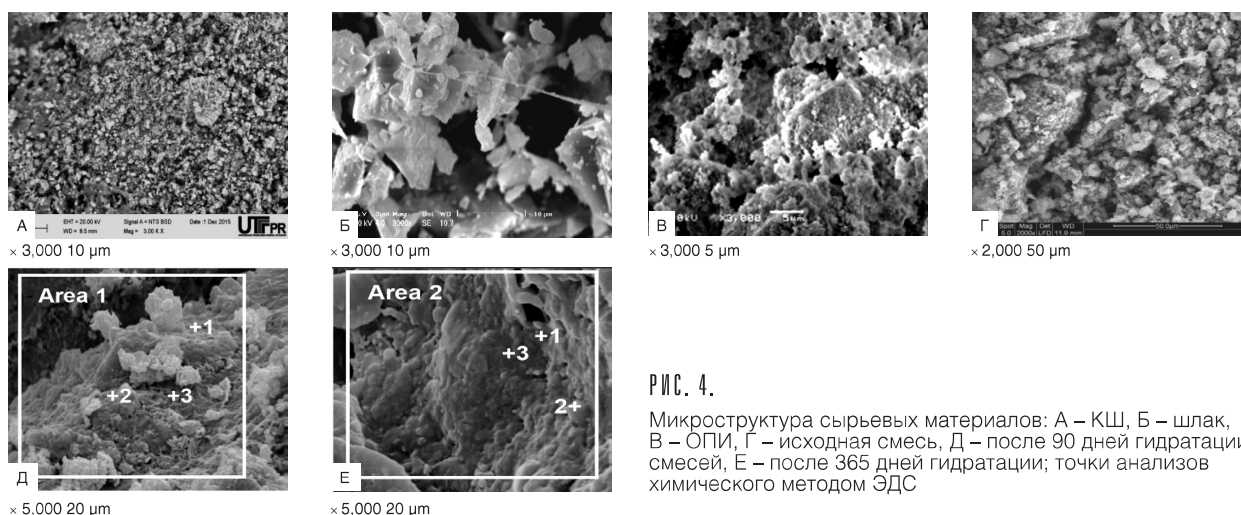


РИС. 4.

Микроструктура сырьевых материалов: А – КШ, Б – шлак, В – ОПИ, Г – исходная смесь, Д – после 90 дней гидратации смесей, Е – после 365 дней гидратации; точки анализов химическим методом ЭДС

ТАБЛИЦА 4.

Растворимость и выщелачивание металлов (методом ААС) из красного шлама (КШ) и бетона состава 8 после 90 суток гидратации образцов

Элементы	Выщелачивание, mg/L			Растворимость, mg/L		
	КШ	Состав 8	NBR	КШ	Состав 8	NBR
Ba	89,0	6,25	70,0	11,20	0,019	0,7
As	17,11	3,19	1,0	5,62	н.о.	0,01
Cr общий	28,04	1,13	5,0	4,17	0,01	0,05
Fe	35,12	4,10	н.о.	49,84	0,06	0,3
Ni	9,74	0,29	н.о.	19,23	0,06	*
Zn	13,29	0,13	н.о.	9,31	0,13	5,0
Al	62,11	3,44	н.о.	83,24	0,1	0,2
Cu	4,09	0,19	н.о.	5,17	<0,005	2,0
Cd	5,63	н.о.	0,5	4,15	н.о.	0,005
Pb	9,32	0,13	1,0	5,32	н.о.	0,01
Sn	6,07	0,28	н.о.	2,18	н.о.	0,01
Hg	4,11	н.о.	0,1	5,60	н.о.	0,001

Примечание: н.о. – не обнаружен. * – не установлен.

ТАБЛИЦА 5.

Химический состав использованных промышленных отходов (методом РФА)

Исходные компоненты	Окислы, вес %									
	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	FeO+Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	П.П.П.	Σ
КШ	13,5	1,6	16,8	12,6	–	35,5	4,6	15,2	1,4	100,0
Шлак	15,8	9,9	42,7	3,6	3,9	19,2	–	–	4,9	100,0
ОПИ	4,7	22,3	43,1	4,1	0,3	1,6	–	–	23,9	100,0

где П.П.П. – потеря веса при прокаливании при 1000° С.

ТАБЛИЦА 6.

Растворимость и выщелачивание металлов из красного шлама и композиции 8 после 365 дней гидратации образца (методом ААС)

Элементы	Выщелачивание, mg/L			Растворимость, mg/L		
	КШ	Состав 8	NBR	КШ	Состав 8	NBR
Ba	89,0	6,25	70,0	11,20	0,019	0,7
As	17,11	3,19	1,0	5,62	н.о.	0,01
Cr общий	28,04	1,13	5,0	4,17	0,01	0,05
Fe	35,12	4,10	н.о.	49,84	0,06	0,3
Ni	9,74	0,29	н.о.	19,23	0,06	*
Zn	13,29	0,13	н.о.	9,31	0,13	5,0
Al	62,11	3,44	н.о.	83,24	0,1	0,2
Cu	4,09	0,19	н.о.	5,17	<0,005	2,0
Cd	5,63	н.о.	0,5	4,15	н.о.	0,005
Pb	9,32	0,13	1,0	5,32	н.о.	0,01
Sn	6,07	0,28	н.о.	2,18	н.о.	0,01
Hg	4,11	н.о.	0,1	5,60	н.о.	0,001

Примечание: н.о. – не обнаружен. * – не установлен.

Составы и свойства разработанных материалов

Исходными компонентами разработанных бесцементных бетонов были красный шлак (КШ) переработки боксита (52–78%), конвертерный шлак (20–45%) заводского отвала и отход обжига извести (2–3%). Все образцы сырья были высушены, измельчены в шаровой мельнице и просеяны через сито 1,14 мм. Сухие компоненты были смешаны в различных соотношениях (табл. 7), увлажнены до оптимальной влажности (10–12%), уплотнены под давлением 10 МПа в виде цилиндрических образцов размером 20 × 20 мм и упрочнялись в пресс-формах при влажности 94–96%.

Механические свойства материалов

Исследование изменения механических свойств разработанных материалов в процессе их гидратации и уплотнения проводилось путем изучения их прочности при одноосном сжатии, водо- и морозостойкости, коэффициентов линейного расширения и водопоглощения.

Изменение прочности при гидратации

В 7-дневном возрасте образцов (рис. 5) их прочность составляла 0,8–3,4 МПа, а к годовому возрасту достигала 5,1–11,2 МПа. По ГОСТ 379-2015 прочность кирпича максимальной марки М300 должна быть не ниже 4 МПа, минимальной марки М100 – не ниже 2 МПа. Так, уже на 14-е сутки прочность состава 2 превышала требуемую для кирпича максимального качества в 1,5 раза; другие составы тоже были близки к этим величинам прочности. В период между 28 и 60 сутками наблюдалось временное снижение прочности с последующим ее ростом на 90 сут. и далее на 365 сут. Через 90 суток прочность всех составов, кроме составов 3 и 4, достигала или превышала 4 МПа, а в течение 180 суток это требование ГОСТ 379-2015 было существенно превышено. Оптимальной прочностью обладает состав 8, к 14 суткам достигаящий 3,9 МПа, почти соответствующей максимальной величине требований ГОСТ (4,0 МПа), а к 180 сут более чем в 2 раза превышающий эти требования.

Водо- и морозостойкость разработанных материалов

Водо- и морозостойкость опытных образцов определялись (табл. 8) по российскому стандарту СН 25-74

[10]. Состав 1 со 100% содержанием шлака достиг очень высокой величины коэффициента водопоглощения (1,05), что означает увеличение сопротивления в течение 24 часов погружения в воду. В соответствии с требованиями СН 25-74 водонасыщенные образцы 1-го класса должны иметь прочность 4–6 МПа, 2-го класса – 2–4 МПа. Следовательно, составы 1, 2, 5–8 соответствуют требованиям первого класса, составы 3 и 4 – второго класса.

Все составы, кроме контрольного состава 1, соответствуют требованиям 1 класса (табл. 4) по коэффициенту морозостойкости (не менее 0,75). Явление повышения прочности материалов объясняется 50 термоударами (мгновенными изменениями температуры от +25 до –25 и наоборот), которым подверглись водонасыщенные образцы. При этом появление неизбежного шелушения твердых частиц вызывает увеличение удельной поверхности щелочной коррозии и синтез дополнительного количества золь-гель структур, упрочняющих образцы.

Коэффициент линейного расширения (КЛР) образцов при их упрочнении

Состав 2 (98% шлака и 2% извести) показал максимальное значение КЛР через 180 суток (рис. 6), что, по-видимому, связано с максимальной щелочной коррозией поверхности шлака. При этом полученные растворы химически взаимодействуют, синтезируя новые образования в поровом пространстве и упрочняя объем образцов.

Замена 78% шлака красным шламом (состав 3) вызвала резкое падение КЛР и прочности до самых низких значений на всех возрастах, кроме 180 и 365 суток. Это указывает на то, что красный шлак, возможно, максимально реагировал с продуктами щелочной коррозии, задерживая тем самым все процессы синтеза новообразований, упрочняющих исследуемые образцы. Постепенная замена красного шлака равным количеством шлака в составах 4–8 привела к увеличению КЛР и прочности образцов. Состав 8, состоящий из минимального количества красного шлака (52%) и максимального шлака (45%) и извести (3%), имел самый высокий КЛР среди 3-компонентных материалов на стадии 3–60 суток; его прочность сопротивления уступала только композиту 2 во всех возрастах образцов. Композит 6 (63% красного и 35% шлака) продемонстрировал максимальное значение КЛР среди трехкомпонентных систем в возрасте 90 и 365 дней, всегда демонстрируя среднюю прочность среди других композитов. Величина среднего отклонения значений КЛР всех композитов увеличивалась со временем гидратации, оставаясь в пределах 0,06–0,14%.

Водопоглощение при гидратации материалов

Коэффициент водопоглощения связан с содержанием шлака и LPW и временем гидратации образцов.

Таким образом, образцы состава 2 имели максимальное значение водной абсорбции на всех стадиях

ТАБЛИЦА 7.

Составы разработанных бесцементных бетонов

Компоненты	Составы, вес. %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
КШ	0	0	78	73	68	63	58	52
Шлак	100	98	20	25	30	35	40	45
ОПИ	0	2						3

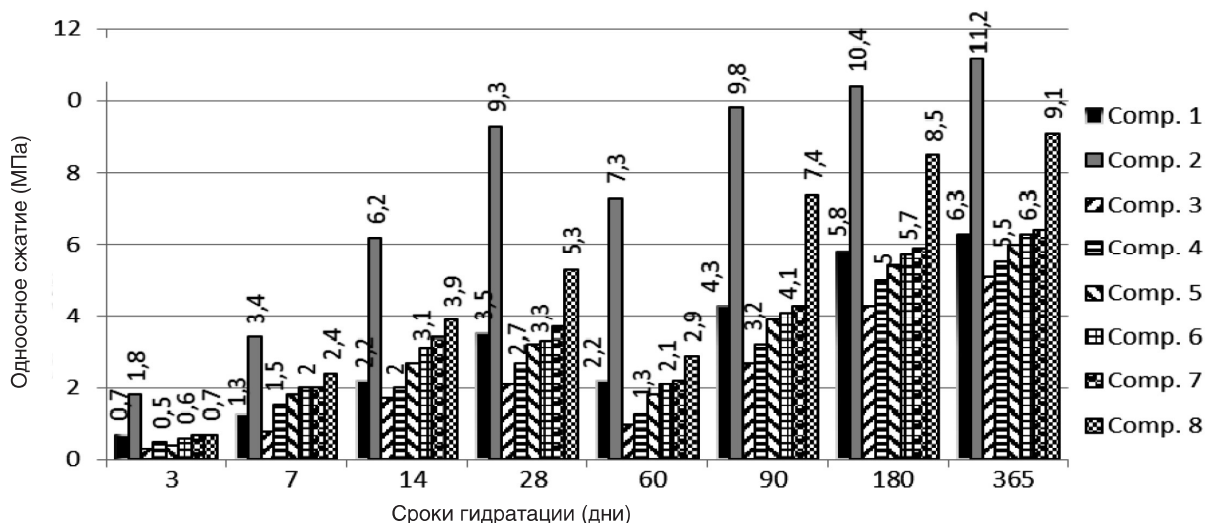


Рис. 5. Изменение прочности при одноосном сжатии образцов

Таблица 8. Водо- и морозостойкость 90-суточных образцов разработанных материалов

№	Составы, вес, (%)			Прочность (МПа)			Коэффициенты прочности	
	КШ	Шлак	ОПИ	Воздушно-лажные	Водонасыщенные	25 циклов замораживания-оттаивания	Водостойкости	Морозостойкости
1	0	100	0	4,3	4,5	3,1	1,05	0,69
2	0	98	2	9,8	10,4	10,8	1,06	1,04
3	78	20		2,8	3,2	3,6	1,14	1,13
4	73	25		3,2	3,6	4,0	1,13	1,11
5	68	30		3,9	4,5	5,1	1,15	1,16
6	63	35		4,1	4,7	5,5	1,15	1,17
7	58	40		4,3	5,1	6,0	1,19	1,18
8	52	45	3	7,4	8,9	10,6	1,20	1,19

гидратации, за ними следуют значения композита 8. Изменения коэффициента водопоглощения образцов состава 2 (рис. 7) остаются значительно выше, чем у состава 8, вследствие максимального (98%) содержания шлака с высоким содержанием CaO 42,7%, что приводит к максимально активному процессу синтеза новообразований и прочности образцов (рис. 5) на всех сроках гидратации.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ БЕСЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА

Методом рентгено-фазового анализа (РФА) сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

установлены основные минералы исходной смеси 8 (рис. 8А): кальцит CaCO₃, акерманит Ca₂MgSi₂O₇, анатаз TiO₂, магнетит Fe₃O₄, гематит Fe₂O₃, боксит (Al₂O₃×H₂O, Al₂O₃×3H₂O, Fe₂O₃×SiO₂) и кварц SiO₂. Присутствие остальных минералов сырья (рис. 3) после их смешивания стало незаметным (рис. 8А) из-за низкой чувствительности метода (около 5%). Кроме того, на дифрактограммах виден очень высокий рентгеновский фон по сравнению с интенсивностью большинства пиков кристаллических структур минералов, что указывает на высокое содержание аморфных материалов и связано с небольшим количеством кристаллических структур.

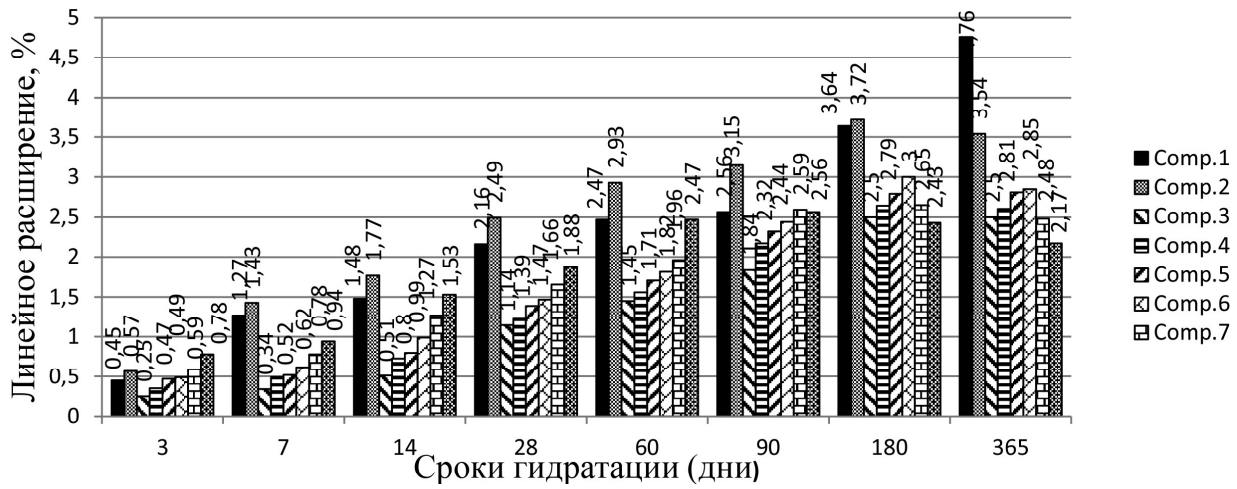


Рис. 6. Коэффициент линейного расширения в процессе гидратации материалов

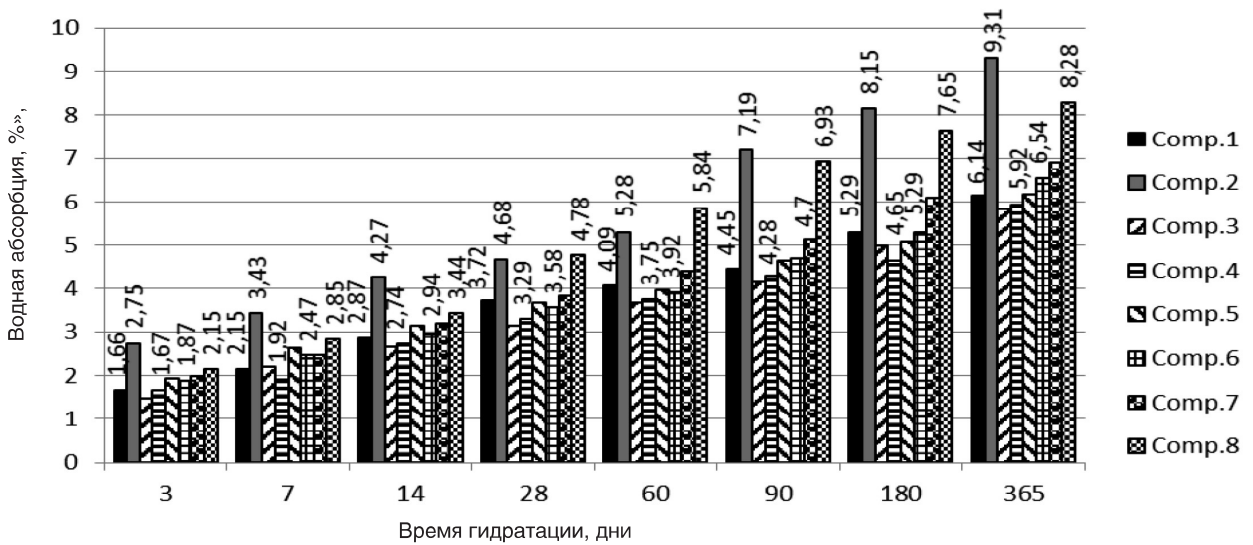


Рис. 7. Изменение коэффициента водопоглощения материалов (%)

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, рис. 4Г, Д и Е) подтверждает результаты РФА. Первоначально разделенные частицы (рис. 4А, Б, В и Г) смеси компонентов после спекания превращаются в частично стекловидные поверхности, хорошо видимые при увеличении в 2000 раз (рис. 4Д, Е). Все частицы смеси включены в одну плотную стеклообразную структуру с небольшим количеством пор разного размера и конфигурации, что свидетельствует о плавлении смесей с образованием газов при химическом взаимодействии компонентов и горении органических компонентов: масел, красок, смол и других отходов.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И РАСТВОРИМОСТЬ РАЗРАБОТАННОГО БЕТОНА

Сравнение экспериментально полученных значений выщелачивания и растворимости металлов из КШ и бетона состава 8 (табл. 9) со стандартными Бразилии NBR 10004 [6] показывает большой запас в этих показателях практически для всех элементов, особенно для тяжелых металлов. Несомненно, этот запас существует и для Sn, Zn и Ni, но в Бразилии пока не разработаны требования к лимитам этих опасных металлов. Технология изготовления керамики обеспечивает надежное химическое связывание опасных элементов КШ исследуемого сырья до нерастворимого состояния.

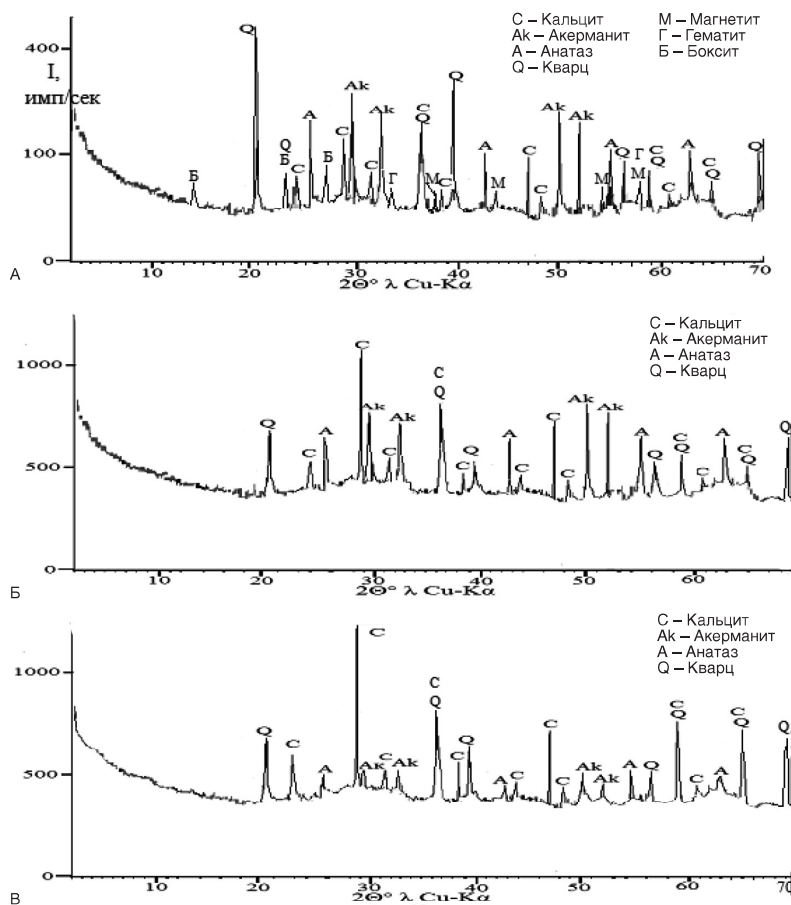


РИС. 8. Рентгеновские диффрактограммы состава 8: А – сухая смесь, В – на 90 и С – на 365 дней упрочнения материалов

ТАБЛИЦА 9. Выщелачивание и растворимость металлов из образцов состава 8

Элемент	Выщелачивание, мг/л			Растворимость, мг/л		
	КШ	Состав 8	NBR [3]	КШ	Состав 8	NBR [3]
Ba	94,1	12,7	70,0	18,13	< 0,001	0,7
As	12,42	0,09	1,0	< 0,001	0	0,01
Cr total	34,15	н.о.	5,0	< 0,05	н.о.	0,05
Fe	43,07	<0,05	*	60,16	<0,05	0,3
Ni	12,05	0,81	*	33,00	0,06	*
Zn	8,14	<0,002	*	13,27	< 0,0002	5,0
Al	49,85	0,1	*	64,16	0,1	0,2
Cu	*	<0,005	*	< 0,05	<0,005	2,0
Cd	4,005	н.о.	0,5	6,037	н.о.	0,005
Pb	11,17	н.о.	1,0	<0,01	н.о.	0,01
Sn		<0,01	*	*	н.о.	*
Hg	6,125	*	0,1	8,219	*	0,001
Mn	0,01	0,01			0,01	0,1

Примечание: NBR – нормы Бразилии NBR 10004; н.о. – не обнаружено. * – не определено в нормах Бразилии

После спекания исходных смесей все значения выщелачивания и растворимости (табл. 3, 4) очень малы по сравнению с бразильскими нормами [7] и с их содержанием в КШ. Ожидается, что значения испытаний выщелачивания и растворимости других металлов (Sn, Zn и Ni) будут иметь аналогичный резерв преимущества. Новые материалы могут быть использованы в качестве сплошных или перфорированных кирпичей или блоков.

ВЫВОДЫ

После спекания исходных смесей все значения выщелачивания и растворимости (табл. 3, 4) очень малы по сравнению с бразильскими нормами и их содержанием в ШПА и КШ. Поэтому новые материалы могут быть использованы в качестве сплошных или перфорированных кирпичей, блоков или керамических материалов. Можно утверждать на основе имеющихся данных, что новые материалы, разработанные в этих исследованиях, могут быть успешно переработаны по окончании срока их службы в качестве ценных компонентов новых материалов.

ПРЕИМУЩЕСТВА УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ И МУНИЦИПАЛЬНЫХ ОТХОДОВ ПЕРЕД ПРИРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Природозащитные

Широкое применение материалов из ПМО может привести к полному уничтожению свалок промышленных и муниципальных отходов, которые загрязняют окружающую среду, в том числе и атмосферу, и ускоряют опасное увеличение её температуры. Только таким образом может быть предотвращена научно предсказанная температурная смерть планеты Земля.

Экономические

1. Сокращение выплат предприятиями налогов и экологических штрафов.
2. Низкая стоимость промотходов или доплата за их утилизацию гарантируют снижение себестоимости конечного продукта и повышение прибыли предприятий.
3. Снижение себестоимости строительных материалов из ПМО порождает возможность снижения рыночной цены и повышение конкурентоспособности предприятия.

Социальные

1. Производство новых материалов вызывает создание новых предприятий и новых рабочих мест.
2. Очистка существующих отвалов промышленных и муниципальных отходов повышает качество жизни местного населения.

Образовательные

1. Подготовка нового поколения исследователей и инженеров производств увеличит количество и качество работ, приведет к новым эффективным результатам использования ПМО.

2. Повышение уровня экологического образования населения путем проведения курсов, лекций, докладов и других видов распространения знаний в области оздоровления окружающей среды.
3. На основе проведенных исследований разработан и читается курс лекций «Материалы из промышленных и муниципальных отходов» для дипломников и аспирантов Федерального и Федерального Технологического Университетов штата Парана, г. Куритиба, Бразилия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **МЫМРИН В.А.** Исследование процессов структурообразования при укреплении глинистых грунтов активной золой горючих сланцев. Дисс. на соискание уч. ст. канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1976. 138 с.
2. **МЫМРИН В.А.** Теоретические основы упрочнения глинистых грунтов металлургическими шлаками в целях дорожного строительства. Дисс. доктор геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1987. 528 с.
3. СН 25-74 Инструкция по применению грунтов, укрепленных вяжущими материалами, для устройства оснований и покрытий автомобильных дорог и аэродромов. М.: Стройиздат. 1975. 129 с.
4. **HAWKING S.W.** 2018 <http://www.independent.co.uk/news/science/stephen-hawking-pollution-stupidity-artificial-intelligence-warfare-biggest-threats-mankind-a7106916.html>
5. **MYMRIN V.** Industrial and municipal wastes utilization as economical and environment efficient raw materials. 2012. <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/mymrinev>
6. NBR 15270-3. Flexion resistance strength and water adsorption measurements of ceramic bricks, Rio de Janeiro, Brazil, 2005.
7. NBR 10004, Annex F and G. Solid wastes: classification. Rio de Janeiro, 2004.
8. NBR 6453 – Building quicklime – Requirements. Rio de Janeiro, 2003. 21.
9. Red Mud Project, 2013. Available in: <http://www.redmud.org/Characteristics.html>.

REFERENCES

1. **MYMRIN V.A.** Study of structure formation processes during clay soil strengthening with active ash from oil shale. Diss. for a PhD in Geology and Mineralogy. Moscow: MGU, 1976:138. (In Russian).
2. **MYMRIN V.A.** Theoretical foundations of clay soil strengthening with metallurgical slags for road construction. Diss. Doctor of Geology and Mineralogy. Moscow: MGU, 1987:528. (In Russian).
3. SN 25-74 Instructions for the use of soils reinforced with binders for the construction of foundations and pavements of highways and airfields. Moscow: Stroyizdat. 175:129. (In Russian).
4. **HAWKING S.W.** 2018 <http://www.independent.co.uk/>

news/science/stephen-hawking-pollution-stupidity-artificial-intelligence-warfare-biggest-threats-mankind-a7106916.html

5. **МЫМРИН В.** Industrial and municipal wastes utilization as economical and environment efficient raw materials. 2012. <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/mymrinev>
6. NBR 15270-3. Flexion resistance strength and water adsorption measurements of ceramic bricks, Rio de Janeiro, Brazil, 2005.
7. NBR 10004, Annex F and G. Solid wastes: classification. Rio de Janeiro, 2004.
8. NBR 6453 – Building quicklime – Requirements. Rio de Janeiro, 2003. 21.
9. Red Mud Project, 2013. Available in: <http://www.redmud.org/Characteristics.html>.

Мымрин Всеволод Анатольевич,
д.г.-м.н., профессор Федерального технологического университета, г. Куритиба

☛ г. Куритиба, штат Парана, Бразилия, 4900, ул. депутат Гейтор Аленкар Фуртадо, кампус Куритиба, CEP: 81280-340 – Эковелле
Federal University of Technology, Parana, Brazil, 4900,
Deputado Heitor Alencar Furtado Str., Campus Curitiba,
CEP: 81280-340 – Ecoville
тел.: (55-41) 3232-2568, e-mail: seva6219@gmail.com