

УДК 678.01

МИНЕРАЛЬНЫЕ ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ КАК НАПОЛНИТЕЛЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: lvch67@mail.ru

Загрязнение окружающей среды твёрдыми бытовыми и промышленными отходами и продуктами их разложения является одной из наиболее острых экологических проблем. Наиболее рациональным способом устранения отходов является их утилизация. Наиболее перспективным способом утилизации является создание новых малоотходных технологий производства различных материалов с использованием вторичного сырья. Среди твёрдых бытовых отходов можно выделить полимерные и техногенные отходы, проблема переработки которых в настоящее время приобретает актуальное значение. Современным направлением вторичной переработки полимеров является создание композиционных материалов на основе полимерной матрицы с добавлением неорганических наполнителей. В качестве наполнителя авторы предлагают использовать техногенные минеральные отходы. В статье сделан обзор основных техногенных отходов, а также указаны области их применения. Сделан вывод о необходимости работы над созданием новых композитов на основе вторичного сырья.

Ключевые слова: твёрдые бытовые отходы, полимерные отходы, техногенные минеральные отходы, зола, шлак, утилизация, композиционный материал, наполнитель

MINERAL TECHNOGENIC WASTE AS FILLER ON THE BASIS OF THE POLYMERIC MATRIX

Yershova O.V., Ivanovsky S.K., Chuprova L.V., Bakhaeva A.N.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

Pollution solid household and industrial waste and their decomposition products are one of the most pressing environmental problems. The most rational way to eliminate waste is recycling. The most promising method of disposal is to create a new low-waste technologies for the production of various materials, using recycled materials. Among the solid waste can be identified and manmade polymer waste processing problem which now becomes relevant. The modern trend of the secondary processing of polymers is the creation of composite materials based on polymer matrix with the addition of inorganic fillers. The filler authors suggest the use of man-made mineral waste. The article provides an overview of the main man-made waste, and identifies areas of their application. The conclusion about the need to work on the creation of new composites based on recycled materials.

Keywords: municipal solid waste, plastic waste, man-made mineral waste, ash, slag, waste, composite filler

Основные направления экологического и экономического развития страны и перехода к устойчивому развитию нацелены на рациональное использование всех видов ресурсов, снижение их потерь, переход к ресурсосберегающим и безотходным технологиям. Проблема рационального и комплексного использования сырьевых ресурсов неразрывно связана с проблемой утилизации промышленных и твёрдых бытовых отходов (ТБО).

Ежегодно в России образуется около 130 млн т отходов и уровень их накопления составляет 0,3 – 0,5 т / чел. в год. Твёрдые бытовые отходы оказывают влияние на все компоненты экосистемы: воздух, поверхностные и подземные воды, почву, растительный и животный мир. Загрязнение окружающей среды твёрдыми бытовыми и промышленными отходами и продуктами их разложения является одной из наиболее острых экологических проблем. Решение этой проблемы позволит не только умень-

шить нагрузку на биосферу, но и получить дополнительный источник сырья (при рециклизации и переработке) или энергии.

По своему составу твёрдые бытовые отходы неоднородны и состоят из макулатуры, чёрных и цветных металлов, пищевых отходов, пластмасс, стекла и текстиля. С учётом данных различных источников, бытовые отходы имеют следующий морфологический состав по объёму (в %): бумага – 41, пищевые отходы – 21, стекло – 12, железо и его сплавы – 10, пластмассы – 5, древесина – 5, резина и кожа – 5, текстиль – 1. Этот состав непостоянный и может меняться в зависимости от географического положения, времени года, а также уровня промышленного развития страны, так как рост производства и потребления различных материалов приводит только к увеличению отходов. По расчётам учёных, только порядка 2% всех природных материалов, вовлекаемых в промышленное производство,

перерабатывается в полезную для человека продукцию, остальные 98 % становятся отходами и загрязняют окружающую среду.

Наиболее рациональным способом устранения отходов является их утилизация. Сегодня практически все основные компоненты ТБО можно перерабатывать. Более того, переработка отдельных компонентов ТБО является достаточно прибыльным делом. Подтверждение этому – интерес, который проявляется к рециклингу бумаги (картона), стеклотары, алюминиевых банок из-под напитков и пластмассовой тары для жидкостей [6, 10, 11].

Существуют следующие пути утилизации твёрдых бытовых отходов: организация свалок, вторичное использование отходов, захоронение и их сжигание. Наиболее перспективным решением данной проблемы является создание новых малоотходных технологий производства различных материалов бытового, строительного и промышленного назначения с использованием вторичного сырья.

Среди твёрдых бытовых отходов можно выделить полимерные и техногенные отходы, проблема переработки которых в настоящее время приобретает актуальное значение. Одним из решений этой проблемы является получение новых композиционных материалов, которые представляют собой матрицу полимера и минерального вяжущего компонента.

Композиционные материалы (композиты) (от лат. compositio – составление) – многокомпонентные материалы, состоящие из двух или более компонентов, количественное соотношение которых должно быть сопоставимым. Компоненты существенно отличаются по свойствам, а их сочетание должно давать некий синергический эффект, который трудно предусмотреть заранее [8].

Обычно один компонент образует непрерывную фазу, которая называется матрицей, другой компонент является наполнителем. Между ними создается адгезионное или аутогезионное взаимодействие, которое обеспечивает монолитность материала [8].

Одной из главных целей использования наполнителей является снижение стоимости полимерных материалов. Именно эта цель определяет в решающей степени тот большой интерес к наполнителям и наполненным системам, который проявляется в последнее время. Большое значение имеет также способность наполнителей придавать новые свойства полимерным материалам по сравнению с ненаполненными. Поэтому в качестве наполнителей в композите выступают самые разнообразные вещества и ма-

териалы, содержание которых также может меняться в очень широких пределах. В этой связи нам представляется целесообразным разделить наполнители на две значительные группы в связи с теми основными функциями, которые они несут в каждом конкретном материале [2].

Анализ современных исследований показал, что из техногенного минерального сырья в композиции с глиной, цементом, гипсом, жидким стеклом, полимерами, можно получать материалы, обладающие рядом замечательных свойств: легкостью, низкой теплопроводностью, прочностью, огнеупорностью [1]. Благодаря этому, указанные композиционные материалы могут иметь самые широкие области применения: строительные материалы, легковесные огнеупоры, дорожная отрасль, производство цемента, производство бетона и растворов, производство сухих смесей, лакокрасочная промышленность, а также другие области, где требуется легкий, теплоизоляционный и негорючий материал.

Однако широкое применение техногенных отходов сдерживается определённой нестабильностью и неоднородностью многих побочных продуктов промышленности, что может привести к снижению качества строительной продукции. На изменчивость свойств таких отходов оказывают влияние не только условия их образования, но также химико-минералогический состав, условия и длительность хранения в отвалах.

Техногенные отходы образуются на предприятиях горнодобывающей, металлургической, химической, деревообрабатывающей, энергетической, строительных материалов и других отраслей промышленности. В отвалах и шламохранилищах страны накоплено около 80 млрд. тонн твердых отходов. Под полигоны ежегодно отчуждается около 10 тыс. тонн пригодных для сельского хозяйства земель.

Уральский экономический район, как старейший регион с высоко развитой горнодобывающей и перерабатывающей промышленностью, лидирует по количеству горно-промышленных отходов (ГПО). Главными поставщиками техногенного сырья являются горнодобывающая и металлургическая промышленность, а также теплоэнергетика, использующая твердое топливо. К техногенному сырью относятся шлаки и зола, которые можно использовать в качестве компонентов для получения различных материалов [9].

Шлаки. К перспективным направлениям утилизации промышленных отходов относится применение их в качестве сырьевых компонентов в производстве строительных

материалов различного назначения. Это позволяет не только снизить их стоимость, но в ряде случаев получить материалы с более высокими физико-механическими свойствами, по сравнению с материалами на основе традиционных составляющих.

Одним из наиболее эффективных направлений является использование промышленных отходов в качестве компонентов жаростойких материалов.

Пыли и шламы с высоким содержанием диоксида кремния (ферросилиция и ферросиликохрома) находят применение в производстве жидкого стекла. Значительное количество пылей и шламов ферроплавильного производства может быть использовано также для получения вяжущих материалов с различными свойствами.

Шлаки ферросилиция и силикохрома после измельчения применяют как мелкий пористый заполнитель бетона, а также в качестве сырья для получения микронаполнителя и добавки в строительные растворы.

Феррохромовый шлак в значительном количестве можно применять для получения различных специальных покрытий (для разметок асфальтобетонных дорог, в качестве красителя при производстве коврово-мозаичных плиток) взамен дефицитных хромосодержащих пигментов.

Одним из перспективных направлений использования пылей и шламов сталеплавильных производств является внедрение технологии по получению из пылей и шламов железосодержащих пигментов, находящих широкое применение в лакокрасочной, резинотехнической, бумажной, керамической и других отраслях промышленности. Дефицит в таких пигментах высокий, а предприятий по их производству в России практически нет.

В настоящее время сталеплавильные шлаки, в основном, используют для производства щебня, необходимого в дорожном строительстве, и для изготовления строительных конструкций.

Получен положительный опыт использования шлаколитых плит в коксохимическом производстве АО «Мечел», шлаколитых утяжелителей для подводного пригружения магистральных нефтепроводов, тубингов для облицовки тоннелей метрополитена, бордюров дорожного строительства.

Алюмосиликатное огнеупорное техногенное сырье представлено большой группой каолин- и глиноземсодержащих материалов: вскрышные породы и отходы углеобогащения (каолинит + уголь), пылеунос ТЭС и вращающихся печей для обжига глинозема и шамота, шламовые отходы электрокорунда абразивного производства,

высокоглиноземистые алюмотермические шлаки, травильные алюминийсодержащие растворы предприятий цветной металлургии и синтеза органических соединений (фосфаты, алкоголяты алюминия и другие), суммарный годовой прирост которых составляет более 600 млн. тонн [1].

Зола – несгорающий остаток с зернами мельче 0,16 мм, образующийся из минеральных примесей топлива при полном его сгорании и осаждаемый из дымовых газов золоулавливающими устройствами. В зависимости от вида топлива зола подразделяется на антрацитовую, каменноугольную, бурогольную, сланцевую, торфяную и др.

Уровень утилизации этих отходов в России составляет около 4-5%; в ряде развитых стран – около 50%, во Франции и в Германии – 70%, а в Финляндии – около 90% их текущего выхода. В этих странах применяются в основном сухие золы, и проводится государственная политика, стимулирующая их использование. Так, в Польше резко повышена цена на землю под золоотвалы, поэтому ТЭЦ доплачивают потребителям с целью снизить собственные затраты на их складирование. В Китае золы доставляются потребителям бесплатно, а в Болгарии сама зола бесплатна. В Великобритании действуют пять региональных центров по сбыту зол [1].

В зависимости от вида сжигаемого угля, способа сжигания, температуры факела, способа золоудаления, сбора и хранения золы на ТЭС образуются следующие виды золошлаковых отходов: зола-уноса при сухом золоудалении с осаждением частиц золы в циклонах и электрофильтрах и накоплением в силосах; топливные шлаки при полном плавлении минеральной части топлива, осаждении расплава в нижней части топки котла и грануляции расплава водой аналогично придоменной грануляции доменных шлаков; золошлаковая смесь при совместном мокром удалении уловленной обеспыливающими устройствами золы-уноса и топливных шлаков, образующихся в котле. Золошлаковая смесь в виде пульпы направляется в золоотвал.

Согласно ГОСТ 25818 зола-унос, используемую при производстве бетона, относят к кислым при содержании СаО не более 10% и к основным – при его большем содержании.

Химический и минерально-фазовый составы, строение и свойства золошлаковых материалов (ЗШМ) зависят от состава минеральной части топлива, его теплотворной способности, режима сжигания, способа их улавливания и удаления, места отбора из отвалов.

Химический состав ЗШМ от сжигания углей в России и некоторых зарубежных странах представляет в основном SiO_2 и Al_2O_3 . Кроме того, в состав оксидов входят также Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , SO_3 и др.

В зависимости от вида топлива и условий его сжигания в ЗШМ могут содержаться несгоревшие органические частицы топлива. Потеря массы при прокаливании должна быть не выше 3-25% в зависимости от вида исходного топлива.

Шлаки по сравнению с золами содержат меньше органических остатков и аморфизированного глинистого вещества, но больше стеклофазы (до 95%). Обусловлено это тем, что шлаки большее время находятся в высокотемпературной зоне топки. Кристаллическая фаза в них представлена кварцем, муллитом, магнетитом и т.д.

Перспективна технология получения легких теплоизоляционных изделий (кирпич, блоки, плиты) на основе легкой фракции зол (микросфер) ТЭС. Утилизация зол ТЭС и ГРЭС проводится в очень малых объемах (около 1% от всех золошлаковых отвалов). Их, в основном, используют как строительный материал в качестве добавки к цементам при производстве бетонов и растворов различного назначения. В последние годы золу стали более интенсивно применять для производства строительного кирпича и кислотоупорного порошка.

Весьма перспективна технология производства строительного кирпича из зол ТЭС способом горячего прессования (разработка ОАО «УралНИИСтромпроект» г. Челябинск). Эта технология не требует сушильного передела и обжига, как это принято в традиционной технологии получения кирпича из глины.

Исследованиями ученых «УралНИИСтромпроект» доказано, что на основе зол ТЭС можно разработать более эффективные технологии. Например, разработана технология изготовления пористого заполнителя легких бетонов (золопорита) [1].

Авторами на протяжении нескольких лет проводится работа по исследованию возможности использования техногенных отходов в качестве наполнителя при создании композиционных материалов на основе полимерной матрицы [5,7,12]. В условиях лаборатории получены экспериментальные образцы композитов с различными неорганическими наполнителями и проводятся исследования эксплуатационных свойств полученных материалов [3,4].

Таким образом, можно сделать вывод, что композиционные материалы обладают неоспоримыми преимуществами по сравне-

нию с мономатериалами. Однако у композитов существует и недостаток – высокая цена. Частично эту проблему можно решить, используя в качестве компонентов вторичное сырьё: техногенные отходы и утилизированные пластмассы. В Уральском регионе имеются значительные запасы минералов – доменные шлаки, золошлаки и золы электростанций и другие минеральные отходы, которые можно использовать в качестве наполнителей для композитов, а их положительное влияние и простота технологии добавления уже доказана на практике.

Список литературы

1. Ватин Н.И., Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве [Текст] // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – № 4. – С. 16-21.
2. Волков А.М., Рыжикова И.Г., Агафонова А.И., Днепровский С.Н. Минералонаполненные композиции полипропилена. Возможности совершенствования свойств малыми добавками полимерных компатибилизаторов // Пластические массы. – 2004. – №5. – с. 22-26.
3. Гукова В.А., Ершова О.В. Эксплуатационные характеристики композиционных материалов на основе вторичного полипропилена и техногенных минеральных отходов // Приоритетные научные направления: от теории к практике. – 2014. – № 11. – С. 149–154.
4. Ершова О.В., Коляда Л.Г., Крапивко Ю.С. Исследование свойств композиционного материала на основе техногенных полимерных и минеральных отходов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2012. Т. 1. № 70. – С. 195-198.
5. Ершова О.В., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А., Бодьян Л.А. Изучение влияния состава неорганического наполнителя на физико-химические свойства полимерного композиционного материала // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12-3. – С. 487-491.
6. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. – С. 26; URL: www.science-education.ru/116-12363 (дата обращения: 27.04.2015).
7. Ивановский С.К., Гукова В.А., Ершова О.В. Исследование свойств вспененных композитов на основе вторичных полиолефинов и золы уноса // В сборнике: Тенденции формирования науки нового времени Сборник статей Международной научно-практической конференции: В 4 частях. отв. редактор А.А. Сукиасян. г. Уфа, республика Башкортостан, 2014. С. 18-24.
8. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
9. Солодкий, Н.Ф., Шамриков, А.С., Погребенков, В.М., Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности [Текст]: справ. пособие. – Томск: ТПУ, 2009. – 332 с.
10. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В., Ершова О.В. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4. – С. 212; URL: www.science-education.ru/118-14200 (дата обращения: 25.04.2015).
11. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) // Молодой учёный. – 2013. – № 5. – С. 123–125.
12. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties // В сборнике: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna, 2014. – С. 144-151.