

Д. Т. Н. А. Н. Пыриков<sup>1, 2</sup>, К. Т. Н. С. К. Вильданов<sup>1, 2</sup>,  
А. В. Лиходиевский<sup>1, 2</sup>, К. Т. Н. П. И. Черноусов<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup> ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

<sup>2</sup> Московское отделение МАНЭБ, Москва, Россия

<sup>3</sup> НИТУ МИСиС, Москва, Россия

УДК 666.76+669.092.68:574

## ЭКОЛОГИЯ, СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ОТХОДОВ

Рассмотрены созданные в последние годы новые виды огнеупорных масс и других огнеупорных материалов, применяемые в промышленности. Приведены данные об использовании огнеупорного лома как вторичного сырья для производства огнеупоров, а также для изготовления высокоглиноземистых мертелей, жаропрочных бетонов для футеровки теплообменных зон цементнообжигательных вращающихся печей, вагранок для обжига строительного кирпича, футеровки алюминиевых электролизеров, масс для монолитной футеровки сталеразливочных ковшей.

**Ключевые слова:** экология, отходы, огнеупоры, утилизация, лом, шламы, футеровка.

**В** настоящее время придается немалое значение проблемам экологической чистоты технологических процессов и безотходности производства. На территории нашей страны в отвалах и хранилищах накоплено более 80 млрд т твердых промышленных отходов, которые занимают почти 300 тыс. га полезных земель. Ежегодно более 2 тыс. га земли отводится на складирование отходов. В некоторых случаях отходы занимают ценные сельскохозяйственные земли, что не может не сказаться на экологической обстановке прилегающих регионов. Степень переработки техногенного сырья составляет 7–12 % от его выпуска, остальные объемы переходят в разряд отходов, рациональные области использования которых, как правило, не определены.

Объем образования твердых токсичных отходов в химической промышленности за последние годы возрос почти в 3 раза. По данным МПР России [1], объем образовавшихся отходов за 2009 г. в целом составляет более 120 млн т, а наличие в отходах вредных веществ высокой токсичности (4-го класса опасности — более 15 млн т) является существенной особенностью химического производства. Накапливание токсичных веществ приводит к постепенному изменению химического состава почв, нарушению единства геохимической среды и живых организмов. Любое загрязнение литосферы твердыми отходами может вызвать загрязнение подземных вод.

Из общего объема используемых отходов около 80 % (вскрышные породы и отходы обогащения) направляются на закладку выработанного пространства шахт и карьеров, около 2 % отходов используются в качестве топлива и минеральных

удобрений и лишь 18 %, или 360 млн т, применяются в качестве возвратного сырья (из них 200 млн т — в строительной индустрии) [2].

Концентрация техногенных образований на территории промышленно развитых районов с наличием коммуникаций и отсутствием необходимости во вскрышных работах снижают энергетические и материальные затраты на организацию их разработок, и они оказываются ниже, чем при добыче природного сырья. Вовлечение в переработку 1 % отходов позволяет уменьшить затраты на извлечение минерального сырья на 2 % [3]. Сокращение запасов минерального сырья, вовлечение в переработку удаленных и более дорогих сырьевых материалов заставляют предприятия все шире использовать в качестве сырьевых ресурсов техногенные образования, что также способствует улучшению экологической обстановки в регионе.

Таким образом, используются промышленные отходы в качестве нового вида ресурсов (техногенного сырья) вместо природных полезных ископаемых, и включение их в производственный цикл решает одновременно две актуальные проблемы: проблему ресурсов и проблему сохранности окружающей среды.

Важным направляющим стимулом развития современной огнеупорной промышленности является совершенствование существующих и появление новых высокотемпературных технологий, предъявляющих все более высокие требования к условиям эксплуатации огнеупоров. При этом задачи улучшения служебных характеристик огнеупоров неразрывно связаны с соблюдением экологических стандартов, возможностью утили-

зации отходов производства и рециклинга огнеупоров. В последнее время достигнуты значительные успехи в оптимизации химического состава и физико-химических свойств огнеупоров для конкретных условий эксплуатации.

В металлургии в настоящее время расширяется применение новых огнеупорных материалов и их отходов. Так, огнеупорные массы для футеровки желобов в доменном производстве с использованием каменного пека, относящегося к веществам 2-го класса опасности, содержащие экологически вредные вещества, заменяют экологически чистыми массами, для приготовления которых не используют компоненты, содержащие экологически вредные вещества. Леточные массы для доменной печи с использованием каменноугольной смолы, также относящейся к материалам 2-го класса опасности, содержащие до 1,5 % бенз(а)пирена, заменяют экологически чистыми массами, в которых вместо каменноугольной смолы используют продукты нефтеперегонки с содержанием бенз(а)пирена не более 0,02 % [4, 5]. Инновационные технологии в металлургии в значительной степени связаны с интенсификацией температурных технологических процессов. В этой связи особое значение имеют материалы, работающие на контакте с агрессивными расплавами металлов, шлаков, стекол. В настоящее время осуществляются разработка и производство коррозионно-стойких керамических изделий, обеспечивающих длительную эксплуатацию футеровки в наиболее проблемных зонах печей. Наиболее устойчивыми в этих условиях являются высокотемпературные керамические материалы с различным содержанием оксида хрома.

Огнеупоры с высоким содержанием оксида хрома (плавлено-литые хромшпинелидные и керамические хромоксидные) с исключительно высокой коррозионной устойчивостью к действию агрессивных минеральных расплавов не имеют альтернативы среди всех типов огнеупорных материалов [6]. Оксиды хрома относятся к вредным веществам, которые при контакте с организмом человека при нарушении требований безопасности могут вызвать профессиональные заболевания;  $\text{Cr}^{3+}$  в аэрозольном состоянии относится к умеренно опасным (3-й класс опасности),  $\text{Cr}^{6+}$  в аэрозольном состоянии — к веществам чрезвычайно опасным (1-й класс опасности). ПДК  $\text{CrO}_3$  в воздухе рабочей зоны должна составлять 0,01 мг/м<sup>3</sup>, т. е. в 100 раз меньше ПДК  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

При производстве плавлено-литых хромшпинелидных огнеупоров применяют технический оксид хрома, содержащий 99 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (по ГОСТ 2912). В техническом оксиде хрома по этому стандарту не регламентировано содержание шестивалентного хрома, но не исключается присутствие

некоторого количества  $\text{CrO}_3$ , которое не определяет отнесение данного сырьевого вещества по степени воздействия на организм человека ко 2-му классу опасности (ГОСТ 12.1.016). Оксид хрома может попадать в организм при вдыхании в виде аэрозоля и вызывать острые отравления. При использовании в составе шихты технического оксида хрома при производстве хромшпинелидных огнеупоров необходимо устранить или снизить образование хромсодержащей пыли. В связи с этим производственные помещения, в которых проводятся шихтоподготовительные работы с оксидом хрома, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией (по ГОСТ 12.4.021).

По данным [7], состав пыли при выплавке феррохрома и ферросиликохрома, улавливаемой рукавными фильтрами, содержит от 0,04 до 0,6 %  $\text{CrO}_3$ . При этом при производстве хромистых ферросплавов из хромитовых руд необходимо обращать внимание на периодический контроль содержания в атмосфере, кроме суммарного количества оксида хрома, соединений шестивалентного хрома. При плавке хромитовых руд и получении периклазохромитовых огнеупоров также может присутствовать  $\text{Cr}^{6+}$  в газовой фазе, и его содержание может достигать 1,7 мг/м<sup>3</sup>. В этой связи обращено внимание на создание надлежащих аэрационной и очистной систем для гарантированной величины ПДК. Примером решения проблемы очистки хромсодержащих выбросов является крупнопромышленное производство феррохрома. Так, печи для выплавки высокоуглеродистого феррохрома и ферросиликохрома в ОАО «Челябинский металлургический комбинат» оборудованы газоочистным сооружением с рукавными фильтрами, а для получения низкоуглеродистого феррохрома — циклонами и электрофильтрами [8].

В последние годы в металлургии черных и цветных металлов все шире используются огнеупоры корундового и корундокарбидкремниевых составов. Эти огнеупоры рекомендуются для службы на контакте с расплавами и шлаками, например в защитных внутренних стаканах горна, а также в районе проема чугунной летки горна доменных печей, в шлаковых поясах чугуновозных ковшей, в том числе миксерного типа, и в других металлургических агрегатах [9]. Доказана принципиальная возможность использования глинистой части хвостов циркон-ильменитовых руд в производстве кислотоупоров [10]. Исследования показали, что после обжига при 950 °С солевые алюминиевые шлаки значительно обогащаются ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 70\%$ ), что позволяет использовать их в качестве отощителя взамен шамота (ранее в качестве отощителя при производстве кислотоупоров в керамических массах использовали шамот, ко-

торый получали при обжиге глины в интервале 1200–1250 °С). Использование обожженных алюминиевых солевых шламов значительно улучшает физико-механические и химические показатели кислотоупоров. Кроме того, использование техногенного сырья при получении кислотоупоров способствует утилизации промышленных отходов, охране окружающей среды и расширению сырьевой базы для производства керамических материалов.

По мере роста производства алюминия увеличивается количество твердых отходов футеровочных материалов, которые включают углеграфитовые и карбидкремниевые блоки, а также теплоизоляционные изделия различных марок. В российском алюминиевом производстве основным способом утилизации отработанной футеровки является складирование отходов на шламовых полях, полигонах или накопление на закрытых складах, длительность эксплуатации которых от 7 до 10 лет. Токсичный характер отработанной футеровки электролизеров — главная причина экологических проблем, возникающих в алюминиевой промышленности. Основное вредное воздействие на окружающую среду оказывает значительное количество водорастворимых фторидов, например NaF, и цианидов. Продукты вымывания из хранилищ отработанной футеровки могут загрязнять подземные или сточные воды. Кроме того, в слоях отработанных огнеупорных материалов, находящихся в отвалах, образуются взрывоопасные газы в результате вторичных реакций окисления воздухом и взаимодействия с влагой.

В связи с вышеизложенным мировые лидеры производства алюминия считают необходимым разрабатывать технологии переработки отходов футеровки алюминиевого электролизера. Углеродистые блоки после службы в алюминиевом электролизере, шамотный лом из печей обжига анодов и отходов газоочистки (кремнеземистая пыль фракции <10 мкм с содержанием SiO<sub>2</sub> не менее 92 %) используют для изготовления жаропрочных бетонов для футеровки алюминиевых электролизеров [11]. В настоящее время алюминиевый концерн «Rio Tinto Alcan», Канада, занимается эффективным рециклингом отработанной футеровки электролизеров с переводом в пригодный для дальнейшего использования продукт. В апреле 2008 г. этот концерн запустил в Квебеке завод по комплексной переработке футеровки производительностью 80 тыс. т с капиталовложениями около 227 млн долл.

По экспертным оценкам, ежегодный прирост отработанной футеровки алюминиевых электролизеров составляет более 1,7 млн т, что увеличивает уже имеющиеся отвалы, достигающие более десятка миллионов тонн. Необходимо отметить,

что в России отсутствует промышленный опыт переработки отработанной футеровки, поэтому дальнейшее производство алюминия по электролитической технологии ухудшает экологическую обстановку в соответствующих промышленных зонах. В настоящее время известно лишь о нескольких пробных испытаниях по утилизации отработанных футеровочных материалов с Братского, Иркутского и Новокузнецкого алюминиевых заводов [12].

В 2007 г. ОК РУСАЛ, Россия, приняла «Стратегию безопасного будущего», включающую конкретные шаги, направленные на снижение отрицательного воздействия на окружающую среду. Однако следует отметить, что инновационные решения и практические результаты этой компании по переработке отходов электролитического производства не были внедрены на всех алюминиевых предприятиях компании. Решено, что на новых заводах (Бочуганский, Тайшенский и Хакасский) будут только складировать отходы и сортировать отработанные футеровочные материалы. Техническое решение по отдельному хранению угольной и шамотной футеровки позволяет уменьшить их воздействие на окружающую среду, но оставляет открытым вопрос о последующем использовании отходов в качестве вторичных ресурсов [13].

Около 80 % потребляемых черной металлургией огнеупоров используется в сталеплавильном производстве, являющемся главным источником образования огнеупорного лома. Огнеупорный лом образуется в устройствах для разлива стали, и прежде всего в сталеразливочных ковшах, которые футеруют в основном алюмосиликатными огнеупорами. Относительно небольшой источник шамотного лома — ремонт доменных печей, нагревательных колодцев и печей прокатных цехов.

Лом корундовых изделий образуется из боя, брака и отходов абразивного инструмента, изготовленного из корундовых порошков, и широко применяется для изготовления огнеупорной продукции (марки ШККР) для трубчатых рекуператоров и производства шлифовальных материалов. Лом карбидкремниевых изделий применяется в качестве добавки в шихту при производстве карбидкремниевых огнеупоров и капсул на фарфоровых заводах, в качестве раскислителя шлака при плавке чугуна в доменной печи.

Были проведены работы по полной или частичной замене в составе различных неформованных огнеупорных материалов дорогостоящего белого электроплавящего корунда на менее дешевые виды сырья: нормальный корунд, лом муллитокорундовых изделий и изделий из корундового бетона после службы. Лом высокоглиноземистых (муллитовых, муллитокремнеземистых, муллитокорундовых) изделий образуется при ремонте и разборке воздухонагревателей доменных

и коксовых печей и других тепловых агрегатов в металлургической, химической и машиностроительной промышленности и используется для производства высокоглиноземистых мертелей и масс для монолитной футеровки сталеразливочных ковшей [14].

Применение этих материалов позволяет расширить сырьевую базу и снизить себестоимость изготовления неформованных огнеупоров при сохранении их показателей свойств на достаточно высоком уровне. В промышленности строительных материалов шамотный лом используется в производстве пористой керамики (плит) и жаропрочных бетонов для футеровки теплообменных зон цементнообжигательных вращающихся печей и вагранок для обжига строительного кирпича. Шамотный лом используется также для производства молотого шамота, мертелей, составляющих

бетонных смесей и как отошающая добавка при производстве огнеупорных изделий массового применения: нормального и ваграночного кирпича, теплоизоляционных изделий для сифонной разливки стали и фасонных изделий общего назначения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одно из направлений развития огнеупорного производства в настоящее время — возвращение к практике, когда изготовители продукции с применением огнеупорного лома совместно с ее потребителями были бы инициаторами проведения анализа свойств конкретных видов огнеупоров, а также исследований, касающихся влияния отходов на физико-химические свойства и химический состав огнеупоров для конкретных условий эксплуатации.

## Библиографический список

1. **Пыриков, А. Н.** Инженерная защита окружающей среды и экологическая безопасность Российской Федерации. Кн. 1. Государство и экология / А. Н. Пыриков, П. И. Черноусов, Н. Н. Мартынов. — М.: ЦИТ, 2012. — 192 с.
2. **Пыриков, А. Н.** Состояние и перспективы технологии инженерной защиты окружающей среды / А. Н. Пыриков, А. В. Лиходиевский, П. И. Черноусов // Труды 2-го Международного конгресса. — Екатеринбург: УПИ, 2006. — С. 95–99.
3. **Сорокин, Ю. В.** Переработка и использование техногенных отходов на предприятиях горно-металлургической отрасли / Ю. В. Сорокин, Л. А. Смирнов, Л. А. Шубин // Сталь. — 2005. — № 6. — С. 148–150.
4. **Красный, Б. Л.** Коррозионная стойкость хромосодержащих огнеупоров в различных агрессивных средах / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 37.
5. **Переухин, Л. Б.** Изготовление композиционных материалов на основе огнеупорного оксидно-керамического материала М1 и волокон / Л. Б. Переухин, В. С. Владимиров, С. Е. Мойзис // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 40, 41.
6. **Соколов, В. А.** О проблеме шестивалентного хрома при производстве плавнено-литых хромосодержащих огнеупоров / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 157–160.
- Sokolov, V. A.** Problem of hexavalent chromium in the production of fusion-cast chromium-containing refractories / V. A. Sokolov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 112–114.
7. **Федоренко, Н. В.** Утилизация пыли, улавливаемой при производстве хромистых и кремнистых ферросплавов / Н. В. Федоренко // Обзор. информ. ЦНИИ и ТЭИ. Черная металлургия. Сер. Ферросплавное пр-во. — 1985. — Вып. 1. — 14 с.
8. **Лякишев, Н. П.** Металлургия хрома / М. И. Лякишев, Н. П. Гасик. — М.: ЭЛИЗ, 1999. — 582 с.
9. **Примаченко, В. В.** Использование лома огнеупорных изделий и нормального электроплавного корунда в производстве набивных масс, сухих смесей, огнеупорных бетонов и мертелей / В. В. Примаченко,

В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 42.

10. **Пиццик, О. Н.** Огнеупоры для регенераторов стекловаренных печей / О. Н. Пиццик, И. Г. Беспалова, Р. Ш. Назмутдинов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 18, 19.
11. **Пыриков, А. Н.** Некоторые аспекты использования огнеупорных материалов и их отходов в промышленности / А. Н. Пыриков, С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский // Новые огнеупоры. — 2010. — № 4. — С. 107–109.
- Pyrnikov, A. N.** Certain aspects in the use of refractory materials and their waste products in industry / A. N. Pyrikov, S. K. Vil'danov, A. V. Likhodievskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 2. — P. 126–128.
12. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования солевых алюминиевых шлаков в производстве керамических кислотоупоров / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 44–48.
- Abdrakhimov, V. Z.** Ecological and practical aspects of the use of salt aluminum slags in the production of ceramic acid-resistant materials / V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 2. — P. 121–125.
13. **Бажин, В. Ю.** Современные способы переработки отработанной огнеупорной футеровки алюминиевого электролизера / В. Ю. Бажин, Р. К. Патрин // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 39–41.
- Bazhin, V. Yu.** Modern methods of recycling pent potlinings from electrolysis baths used in aluminum production / V. Yu. Bazhin, R. K. Patrin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 63–65.
14. **Пыриков, А. Н.** Служба огнеупоров. Кн. 2. Глава 11. Охрана окружающей среды при производстве и применении огнеупоров: справочник / А. Н. Пыриков. — М.: Интермет Инжиниринг, 2002. — С. 639–653. ■

Получено 01.10.12

© А. Н. Пыриков, С. К. Вильданов, А. В. Лиходиевский, П. И. Черноусов, 2013 г.