

УДК 504.05+658.567.1]:666.1

**Я.И. Вайсман, А.А. Кетов**

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

### **ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ СТЕКЛОБОЯ**

Рассмотрены вопросы образования стеклобоя в урбанизированных территориях и его воздействие на окружающую среду. Обсуждаются экономические и технологические аспекты вторичного использования стеклобоя для производства различных продуктов.

**Ключевые слова:** стеклобой, вторичное использование, свойства поверхности, дисперсность, ионный обмен.

Больше пятидесяти веков знакомо человечество со стеклом. Еще Плиний Старший в своей «Естественной истории» высказывает версию о том, как было открыто стекло. Долгое время стекло оставалось достаточно дорогим материалом и даже предметом роскоши. Только индустриальная эпоха сделала стекло общедоступным и дешевым материалом, используемым повсеместно в быту и в различных отраслях промышленности. Широкому распространению стекла способствовали как относительная простота и невысокая стоимость его индустриального производства, так и уникальные свойства материала – высокая прочность, инертность, прозрачность, низкая пористость.

Однако, по мере развития цивилизации, вышеперечисленные уникальные свойства стекла привели к ряду экономических и технологических проблем с его вторичным использованием. В отличие от большинства видов бытовых отходов стекло не входит в естественные процессы круговорота веществ в окружающей среде и поэтому способно накапливаться в местах складирования, практически не подвергаясь процессам аккумуляции в окружающую среду. Дополнительно осложнил пробле-

му тот факт, что стекло вследствие разнообразия сортов трудно поддается вторичной переработке либо этот процесс является экономически нецелесообразным.

Проблема вторичного использования стеклобоя является особо актуальной на урбанизированных территориях, поскольку ее решение связано с необходимостью обеспечения нормальной жизнедеятельности населения, санитарной очистки городов, охраны окружающей среды и ресурсосбережения.

Стеклобой, выделяемый как компонент ТБО, является смесью различных сортов стекла и не может быть использован вторично в стекольной промышленности. Поэтому до настоящего времени фактически единственным вариантом утилизации несортного стеклобоя, выделяемого в результате переработки ТБО, является его складирование на полигонах.

Мусоросортировочные заводы предполагают отделение стеклобоя от других компонентов ТБО, но полученный материал перед его вторичным использованием нуждается в дополнительном разделении по сортам. Для осуществления этой трудоемкой операции применяется как ручной труд, так и современное оптическое контрольное оборудование [1]. Тем не менее даже с использованием современных технологий сортировки получается недостаточно высокая однородность стекла, и материал в некоторых случаях не может быть использован для подшихтовки на стекольных заводах. А использование несортного стеклобоя в настоящее время недопустимо ни по одной из технологий.

Количество стеклобоя для западноевропейских стран оценивается в миллионы тонн ежегодно. В таблице приведены объемы образовавшегося стеклобоя в 2001 г. и процент его вторичного использования.

### **Объемы образования стеклобоя в европейских странах (по данным [2])**

Страна	Произведено стекла, тыс. т	Вторичная переработка стеклобоя, %
Швейцария	320	92
Финляндия	51	91
Норвегия	50	88
Бельгия	317	88
Германия	3064	87
Швеция	171	84
Австрия	241	83
Нидерланды	513	78

## Окончание таблицы

Страна	Произведено стекла, тыс. т	Вторичная переработка стеклобоя, %
Дания	185	65
Франция	3545	55
Италия	2000	55
Ирландия	115	40
Португалия	359	34
Великобритания	2165	34
Испания	1548	33
Греция	163	27
Турция	304	24
Итого	15111	58

Таким образом, в 2001 г. в европейских странах было направлено на свалку более 6 млн т стеклобоя, что соответствует 40 % от всего произведенного стекла.

Рассмотрим образование и утилизацию стеклобоя. Данные по производству стекла и вторичному использованию стеклобоя в Германии представлены на рисунке. Очевидно, что с начала 1990-х гг. количество производимого стекла стабилизировалось на отметке примерно в 3,4–3,6 млн т. При этом и объемы вторично используемого стекла остановились на уровне 2,7–2,8 млн т ежегодно, т.е. до 700–800 тыс. т стеклобоя не находит применения и накапливается в окружающей среде, что составляет 20 % от всего количества ежегодно производимого стекла.

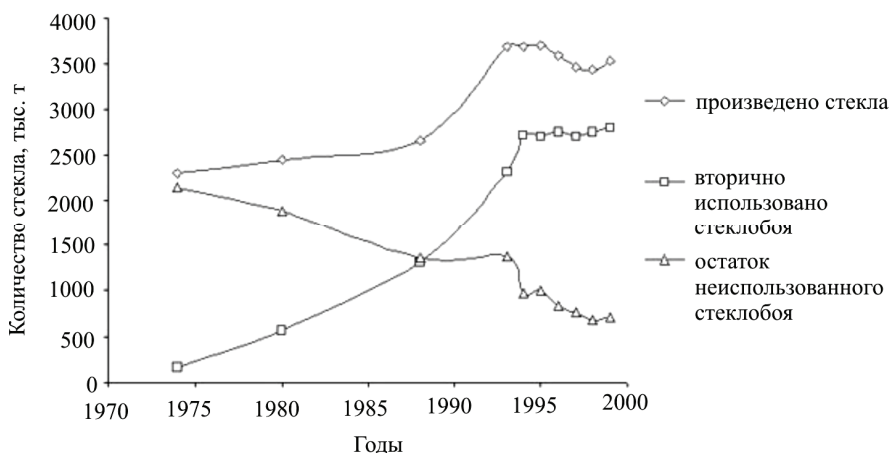


Рис. Производство стекла и использование стеклобоя в Германии [2]

Аналогичная ситуация наблюдается практически во всех промышленно развитых странах. В 1995 г. в Соединенных Штатах было произведено 12,9 млн т отходов стекла. Это составляет около 6 мас.% муниципальных твердых бытовых отходов, причем всего только 27 % всех стеклянных емкостей (бутылок и банок) используются вторично. В том случае, когда имеется возможность централизованно заниматься сбором и утилизацией стеклобоя, процент вторичного использования данного ресурса увеличивается. Например, в Нью-Йорке в 2000 г. было направлено на вторичное использование около 150 тыс. т стекла, что составляет немногим менее половины от всего собранного стекла.

Таким образом, общее количество неиспользуемого стеклобоя, накапливающегося в промышленных странах, составляет от 10 до 75 % всего ежегодно производимого стекла. В России этот показатель значительно выше, а в отдельных регионах близок к 100 %.

Согласно исследованию маркетинговой группы Techart [2], количество всего образовавшегося стеклобоя в России в 2008 г. можно оценить в 1,129 млн т. Однако эти данные отличаются от результатов других авторов. Так, по данным [3], в России только из Московской области вывозится ежегодно на захоронение 13 млн т твердых бытовых отходов, в которых около 8 % составляет стеклобой, а это примерно 1,04 млн т.

Обычно отрицательное воздействие стеклобоя на окружающую среду считается незначительным, и последствия его складирования не вызывают опасений у природоохранных органов. Такое отношение к проблеме является заблуждением и ведет к целому ряду прямых и косвенных проблем. Прежде всего это касается объемов стеклобоя. На основании вышеприведенного анализа можно предположить, что ежегодно в России в среднем складывается на полигонах ТБО и несанкционированных свалках примерно 2,4–2,9 млн т отходов стекла. Химическая безопасность стекла в таких количествах уже не является бесспорной.

Известно, что допустимая величина выщелачивания стекла водой в пересчете на мг  $\text{Na}_2\text{O}$  с 1  $\text{дм}^2$  колеблется в пределах 0,71–0,76 [4].

Однако стеклобой, поступающий на полигоны ТБО, имеет различный фракционный и химический состав. Например,

в работе [5] приводится распределение стеклобоя по размерам в составе городских твердых бытовых отходов. Очевидно, что практически четверть стеклобоя представлена материалом с размером частиц менее 5 мм.

Для оценки количества вымываемого  $\text{Na}_2\text{O}$  воспользуемся данными, полученными при исследовании вымывания  $\text{NaOH}$  из стекла различной дисперсности и происхождения [6].

Установлено, что стекло в дисперсном состоянии легко подвергается активации с образованием на поверхности химически активной фазы гидратированного оксида кремния (поликремниевой кислоты). Для всех исследованных типов стекол количество вымываемого  $\text{Na}^+$  представляет существенную величину при дисперсности частиц менее примерно 0,1 мм. Количество вымываемого  $\text{Na}^+$  зависит также от кислотности элюента.

Следует обратить внимание, что равновесная концентрация  $\text{Na}^+$  в растворе со временем падает. Поэтому в реальных условиях следует оценивать выщелачивание за достаточно длительный интервал времени.

Таким образом, количество вымываемого  $\text{Na}^+$  зависит от ряда факторов: глубины протекания процесса (количества использованного элюента), дисперсности стекла, типа стекла, кислотности раствора. Поэтому для получения достоверных результатов, которые можно было бы соотнести с условиями вымывания из стеклобоя на полигонах ТБО, исследования проводили с реальным стеклобоем.

На основании проведенных экспериментов [7] было принято допущение, что количество вымываемого  $\text{Na}^+$  для типового состава несортového стеклобоя составляет 7,94 мг  $\text{Na}^+$  на 1 кг стеклобоя, что составляет 10,7 г в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  или 13,8 г в пересчете на сухой  $\text{NaOH}$ .

Экологический ущерб от ухудшения и разрушения почв и земель под воздействием антропогенных нагрузок выражается главным образом в деградации почв и земель; загрязнении земель химическими веществами и захламлении земель несанкционированными свалками, другими видами несанкционированного и нерегламентированного размещения отходов. Общая величина предотвращенного ущерба от ухудшения и разрушения почв и земель в рассматриваемом районе определяется суммированием всех видов предотвращенных ущербов [8]. Только для территории Московской области суммарный годовой ущерб от размещения стеклобоя составляет 9312 тыс. руб./год [7, 9].

Таким образом, при захоронении 600 тыс. т стеклобоя в год на полигонах Московской области экологии наносится суммарный ущерб в размере 9 млн 312 тыс. руб. Ущерб от захоронения 1 т стеклобоя составляет  $9312 / 600 = 15\,520$  руб./год.

Следует отдельно отметить, что помимо прямого ущерба окружающей среде от стеклобоя имеется трудно рассчитываемая составляющая от предотвращенного ущерба от переработки природного сырья при вторичном использовании стеклобоя. Так, применение 1 т стеклобоя снижает расход кальцинированной соды при производстве нового стекла на 140–145 кг [10]. Дополнительно происходит снижение загрязнения воздуха на 6–22 %, уменьшение образования твердых отходов на 79 %, экономится до 6 % энергии, 50 % чистой воды и 54 % естественных ресурсов [11].

Кроме того, отметим крайне негативное социальное восприятие стеклобоя как обильного, но неуничтожимого отхода человеческой жизнедеятельности. Экологическое воспитание и экологическое мировоззрение в целом не могут сформироваться при очевидной неспособности общества справиться с одним из преобладающих и очевидных для восприятия отходов.

Исходя из сказанного, можно заключить, что вторичное использование несортového стеклобоя можно рассматривать как существенную экологическую проблему. Для понимания технических проблем, возникающих при ее решении, необходимо рассмотреть имеющиеся в данной области предложения.

Возможности промышленного использования стеклобоя в качестве ценного минерального сырья раскрыты еще далеко не полностью. Его вторичное использование обусловлено, с одной стороны, уровнем существующих технологий, а с другой – экологической обстановкой на соответствующей территории и наличием предприятий, обладающих технологиями использования стеклобоя. В настоящее время использование сортového стеклобоя осуществляется практически на большинстве стекольных заводов, где наряду с так называемым «первичным», т.е. собственным стеклом от брака и нарушений в технологическом режиме, существует возможность использования и «вторичного» стеклобоя, т.е. собранного как вторичного ресурса. В этом случае существующий технологический процесс предприятия способен поглотить значительные объемы материала без ущерба для качества продукта и обычно при экономии энергетических

и сырьевых ресурсов [12]. При этом предприятию выгодно увеличивать долю стеклобоя в сырье. Например, проведенные специалистами Тираспольского стекольного завода работы по изменению соотношения загрузки печи шихтой и стеклобоем (60:40; 50:50; 40:60) в процессе производства стеклотары показали, что себестоимость условной единицы продукции снижается в среднем на 4 % на каждые 5 % увеличения стеклобоя в сырье сверх 30 % [12]. К сожалению, проблема может быть эффективно решена только в случае сортового стеклобоя. В реальности его значительное количество поступает на переработку или захоронение в виде механической смеси кусков различного размера и сорта.

Выше уже отмечалось, что процесс сортировки несортного стеклобоя является малопроизводительным и затратным даже при использовании современной техники. Кроме того, при высокой дисперсности стеклобоя, а именно при уменьшении размера частиц ниже 5–10 мм, реализация на практике разделения наталкивается на проблему механического быстрогодействия исполнительных устройств. Даже с использованием современных технологий сортировки получается недостаточно высокая однородность стекла.

Основная проблема при переработке стеклобоя заключается в утилизации несортного материала. Именно такой материал составляет основное количество неутилизированного стеклобоя, а осуществление его сортировки весьма затруднено с практической точки зрения, так как количество стеклобоя и его дисперсность делают крайне затруднительной технически и невыгодной экономически его сортировку. Поэтому основной проблемой вторичного использования стеклобоя является именно несортной стеклобой. Все современные методы его переработки основаны на использовании свойств стекла как материала и предполагают замещение стеклом тех или иных материалов. В конечном счете проблема утилизации несортного стеклобоя определяется экономическими факторами, а именно соотношением цены на рынке на материал, который замещает стеклобой, и затратами на выделение несортного стеклобоя и переработку его в приемлемое для использования состояние.

Рассмотрим это на примере, описанном в работе [13], в которой изучается переработка ТБО в Нью-Йорке. Отдел очистки Нью-Йорка при существующей системе платежей платит мусо-

роперерабатывающим предприятиям за вывоз и переработку твердых бытовых отходов по 45 долл. за каждую тонну вывозимого с территории города мусора. Принимая во внимание тот факт, что мусороперерабатывающие предприятия могут продать металлы и пластик после отделения от стеклобоя, то они могут позволить себе понести затраты на простое захоронение стеклобоя на полигонах ТБО. Если откроются новые рынки смешанного по цвету стеклобоя, то можно ожидать, что муниципалитеты захотят снизить плату за размещение стеклобоя на полигонах твердых бытовых отходов, что, в свою очередь, стимулирует конкурентный рынок переработки стеклобоя.

Существенным недостатком для большинства методов переработки стеклобоя является его переменный химический и фазовый состав и наличие примесей. Даже чистый стеклобой не может быть использован для вторичного использования на стекольных заводах вследствие различия по цветам. Так, по данным [13], анализ репрезентативной пробы дал следующее цветовое распределение: 62 % – бесцветное, 19 % – зеленое, 14 % – янтарное и 5 % – другие цвета.

Кроме того, несортированный стеклобой отличается крайне неравномерным распределением по размерам, что затрудняет разработку единой технологии.

Увеличение доли утилизируемого несортированного материала ограничивается существующими технологиями и в последние годы практически не претерпевало изменений. Это связано с тем обстоятельством, что в настоящее время практически отсутствуют надежные и производительные варианты переработки несортированного стеклобоя.

На основании обзора основных путей утилизации стеклобоя [14] и свойств стекла в различных дисперсных состояниях и при различных температурах все способы переработки можно разделить на 4 группы [15].

К первой группе относятся способы переработки кускового стекла с частицами размером более 0,5–1 мм. Для стекла такого фракционного состава характерна высокая прочность, хорошая адгезия к силикатным материалам, высокие декоративные свойства.

Одним из способов утилизации стеклобоя является его использование в качестве основы для дорожного полотна, компонента дорожных одежд, дренажных систем, заполнителя ас-



фальтобетона [16]. В данном случае вместо широко используемого щебня берется стеклобой. Положительный момент в использовании стекла – это схожая или меньшая стоимость, стойкость к нагрузкам под давлением и удару, хорошие дренажные свойства. Отрицательным моментом служит зависимость технических характеристик от состава стекла, доступность более дешевых материалов для переработки.

Помимо подстилающей основы для дорожных одежд, можно использовать стекло и для дорожного полотна в виде стеклоасфальта. Использование кусочков стекла вместо щебня обусловлено схожей или меньшей стоимостью, дополнительной видимостью ночью, более низкой объемной плотностью. Но стекло может быть высвобождено с поверхности, частичками стекла можно травмироваться и повредить шины автотранспорта, кроме того, увеличенный блеск поверхности ослабляет видимость.

Применение стекла в качестве декоративного элемента позволяет заменить щебень и гравий при получении облицовочных конструкций. Его использование позволяет получить новые декоративные цвета при высокой прочности и низкой цене, однако возникает необходимость очистки от органических и неорганических загрязнений, а также существует возможность травмироваться о готовые элементы конструкции.

При использовании стекла в качестве компонента в бетоне можно заменить щебень, гравий, частично портландцемент и пуццолан в виде летучей золы [17]. Плюсами в данном случае является низкая стоимость, декоративные цвета, а также подавление щелочной активности кварца, что, правда, может вызвать уменьшение механической прочности.

Ко второй группе методов относятся способы переработки грубодисперсного порошка с частицами от 0,05–0,1 до 0,5–1,0 мм. Для такого стекла характерна высокая прочность на истирание и высокая химическая инертность.

Первый способ из данной группы – это использование стекла в качестве абразивного элемента вместо кварцевого песка, абразивных частиц стальной дроби, чугуновой дроби, гранита, стеклянной дроби, медного и никелевого шлака, оливина, оксида алюминия. По сравнению с перечисленными материалами стекло имеет конкурентоспособную цену, эффективное применение вследствие частиц неправильной формы, улучшенную безопасность – стекло не содержит кристаллического кварца и имеет низкое содержание тяжелых металлов.

Применение стекла в качестве фрикционного материала для спичек и боеприпасов практически вне конкуренции: стекло – предпочтительный материал.

Для получения фильтрационной среды вместо кварцевого песка и антрацита можно использовать стекло [18], но правила здравоохранения требуют апробации его использования в области противостояния росту бактерий.

Стекло также можно использовать как добавку в литейном деле для форм. Замена высококачественного кварцевого песка позволяет добиться снижения издержек и получить предсказуемую чистоту изделия и характеристики плавления.

Третья группа методов основана на использовании средне- и мелкодисперсного порошка с частицами менее 0,1 мм. При измельчении стекла до размеров менее 50 мкм большую роль начинают играть поверхностные силы, и получаемый порошок обладает заметными вяжущими свойствами.

Применение стекла в качестве заполнителя в краске и пластмассе позволяет заменить глину и карбонаты с получением товарного продукта такого же качества. Отрицательным моментом является требование дорогостоящей процедуры – тщательного измельчения.

Измельченный порошок стекла можно использовать как абсорбент и катионообменный материал. В данном случае заменяется природная глина, цеолиты, летучая зола – гидрат кремнекислого кальция. При низкой стоимости и свойстве не становиться липким при увлажнении на текущий момент у данного метода нет коммерческого использования.

Использование стекла как добавки в клинкер до и после обжига аналогично замене стекла в бетоне с той разницей, что в данном случае применяется не кусковое стекло, а его порошок. Исследования, проведенные авторами [19], позволили разработать эффективную технологию, позволяющую использовать бой стекла не только как заполнитель, но и в качестве основного компонента связующего. Превращение тонкодисперсного порошка связующего на основе боя стекла в камневидное тело происходит в результате взаимодействия компонентов, входящих в его состав, с водным раствором щелочей. В результате получаются строительные изделия с плотностью 500–2400 кг/м<sup>3</sup> при прочности 0,5–25 МПа и коэффициенте теплопроводности от 0,13 Вт/(м·°С).

Другими исследователями [20] были изучены вопросы, связанные с улучшением теплотехнических характеристик автоклавного кирпича и повышению долговечности кладки стен. Ими был получен облегченный укрупненный по размерам силикатный кирпич плотностью  $1500 \text{ кг/м}^3$  и теплый кладочный раствор ( $950 \text{ кг/м}^3$ ) путем введения в их состав взамен части немолотого кварцевого песка дробленого керамзитового заполнителя. Структура легкого керамзитового песка представлена в основном малотеплопроводным алюмосиликатным стеклом с замкнутыми микропорами.

Одним из способов также является применение стекла для частичной замены цемента при получении монолитных бетонных композиций [21–23].

Ярко выраженные ионообменные свойства высокодисперсных порошков стекла, связанные с активным межфазовым обменом компонентов стекла и раствора, приводят при определенных условиях к появлению вяжущих свойств. Данное обстоятельство позволяет получать на основе стеклобоя вяжущие композиции, не уступающие по ряду характеристик обычным портландцементным бетонам [24]. Естественно, что такой материал может быть поризован при невысоких температурах аналогично газобетону с получением теплоизоляционного материала [25–27]. Полученный материал при плотности  $400\text{--}900 \text{ кг/м}^3$  имеет коэффициент теплопроводности  $0,07\text{--}0,17 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$ , прочность при сжатии  $1,5\text{--}5,5 \text{ МПа}$ , водопоглощение  $32\text{--}12 \%$  (по массе). В основу получения положена способность растворения в воде аморфного кремнезема и его осаждения из раствора посредством процесса конденсационной полимеризации мономера кремниевой кислоты  $\text{Si(OH)}_4$ . В данных случаях тонкий порошок стекла следует рассматривать как замену цементу не только с технологической, но и с химической точки зрения: процессы, происходящие при твердении материала, протекают по гидратному механизму и предполагают наличие в системе воды.

В работе [28] также предполагается поризация порошка стекла, полученного из любого несортированного стеклобоя. После термообработки при температуре  $100\text{--}135 \text{ °C}$  получается микропористый легкообрабатываемый керамический материал с прочностью  $16\text{--}22 \text{ МПа}$ .

В четвертой группе методов используются пиропластичные свойства стекла при температурах выше  $680\text{--}850 \text{ °C}$ . В этом со-

стоит принципиальное отличие данной группы методов от перечисленных выше.

Использование порошка стекла в качестве связующего компонента в керамике и кирпиче позволяет заменить минеральные связующие, например глину. Данная замена в некоторых случаях увеличивает прочность и морозостойкость, понижает температуру размягчения, уменьшает время обжига и потребление топлива [18].

Крупным потребителем стеклобоя как пиропластичного материала является промышленность стеклянных волокон и стекловаты. В данной области наряду с сортовым стеклом в качестве сырья предпринимаются попытки увеличить долю стеклобоя. Основным потребителем боя стекла являются стекловаренные заводы, но, как отмечалось выше, они ориентированы преимущественно на сортовой стеклобой.

Для получения стекла или керамики могут быть использованы отходы конкретных производств в смеси со стеклобоем [29]. Но в данном случае необходимо разрабатывать технологию под конкретный состав отходов и стеклобоя.

Выполненные кафедрой химической технологии стекла и ситаллов МХТИ им. Д.И. Менделеева исследования в рамках решения проблемы использования отходов стекла в производстве декоративно-отделочных материалов типа стеклокремнезита показывают, что производство спеченных материалов на основе стекла может быть полностью переведено на применение стеклобоя. Технологическая схема производства стеклокремнезита включает в себя дробление стеклобоя, приготовление смеси и укладка ее в форму, спекание плит при температуре 900–960 °С, отжиг и охлаждение, обрезка кромок. Одним из недостатков спеченных материалов (плотность 2390–2430 кг/м<sup>3</sup>) является их сравнительно невысокая механическая прочность в сравнении с исходным стеклом [30, 31].

Стекло при повышенных температурах как неравновесная система – переохлажденная жидкость всегда стремится к кристаллизации. Поэтому при рассмотрении способов переработки стеклобоя при повышенных температурах отдельно следует остановиться на технологиях, приводящих к кристаллизации стекла. Обычно целью таких технологий является получение строительных материалов, что достигается на основе стекол определенных составов с последующей их кристаллизацией [32,

33]. Эти материалы отличаются долговечностью, прочностью, нулевым водопоглощением, огне- и светостойкостью, высокой износостойкостью и способностью длительное время работать в агрессивных средах. К настоящему времени разработано большое количество различных видов строительных стеклокристаллических материалов: стекломрамор, авантюриновое стекло, стеклокристаллит, стеклокрошка, различные виды ситаллов, сигран и др. При производстве таких материалов можно использовать как специально сваренные стекла, так и различные отходы стекольного производства [34, 35].

Интересным, но, по нашему мнению, сложно механизированным и недостаточно универсальным является метод создания защитной пленки на поверхности бетонов, расплавлением различного по цвету и фракционному составу стеклобоя [36]. Аналогичное решение по созданию стеклообразной пленки, но на поверхности кирпича [37], особенно керамического, представляется более перспективным как в связи с более высокой по сравнению с бетоном устойчивостью поверхности кирпича к нагреву, так и в связи с универсальностью размеров кирпича.

Другим интересным направлением использования высокотемпературных процессов в переработке стеклобоя является усреднение свойств последнего при переплавке. Так, например, пирометаллургическое плавление в восстановительной среде, используемое авторами [38], позволяет стабилизировать состав и свойства для комплексной переработки золошлаковых отходов при получении пеносиликата. Однако данный способ в связи с высоким потреблением энергии применим лишь в частных случаях.

В соответствии с Директивой 200/532/ЕС в Европе отработавшее электрическое и электронное оборудование, содержащее вредные компоненты, не может быть захоронено на полигонах ТБО. Электронно-лучевые трубки телевизоров и компьютерных мониторов составляют 65–70 % от общей массы отходов стекла, содержащих вредные компоненты. В работе [39] предлагается способ производства выдувных или литых стеклянных изделий. Данный способ позволяет утилизировать до 100 % стекла, поступающего на переплавку, однако объемы производства будут значительно ниже количества отработавших кинескопов. Помимо дутовых и литых изделий стекла кинескопов могут быть использованы при производстве керамики, в дорожном строительстве, а также в других производствах при смешивании со стеклом, не содержащим вредных компонентов [40].

К технологиям переработки, использующим пиропластичные свойства стекла, можно отнести производство пеностеклянных изделий. Причем в этом направлении в последние годы наметился существенный прогресс. Прежде всего, это связано с высокой прибавочной стоимостью готового продукта и невозможностью изготовления последнего из иных материалов, помимо стекла. В данном случае стекло не замещает какой-либо иной материал в процессе вторичного использования, как, например, гранитный заполнитель в бетонах, а является самоценным сырьем. К сожалению, в классическом варианте технология пеностекла не может использовать несортной стеклобой в качестве сырья. Так, например, в материалах фирмы Schaumglas Global Consulting GmbH [41] указано, что коричневое стекло практически не подвергается вспениванию.

Однако техническое решение для решения проблемы было найдено на основе анализа свойств стекла как материала [42, 43]. Вышеупомянутая способность стекла к ионному обмену может быть использована для придания вяжущих свойств пастам на основе дисперсного стекла.

В результате ионного обмена  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  на поверхности стекла образуется слой гидратированных поликремниевых кислот, фактически обладающих кислотными свойствами, достаточными для проведения золь-гель-перехода, нанесенного на такую поверхность водного раствора растворимых силикатов. Внешне этот эффект проявляется как рост прочности композиций. Кроме того, полученный на поверхности частиц стекла слой гидратированных полисиликатов фактически представляет собой композицию из гидратированного оксида кремния и соединений  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в количествах, соответствующих составу типичного стекла. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что нагрев композиций до температур низкотемпературного синтеза стекла приведет к стеклообразованию в пленке, сопровождаемому газовыделением, преимущественно паров воды.

Таким образом, использование ионообменной модификации дисперсного стекла позволяет создать на поверхности частиц стекла слой, обладающий двумя характерными макросвойствами: рост прочности до 0,5–80 МПа и происходящее при термообработке полуфабриката стеклообразование в слое полученных гидратированных полисиликатов, сопровождающееся газовыделением, что на макроуровне выражается в увеличении кажущейся

гося объема заготовки и получении пеностеклянного материала. Таким образом, проблема переработки несортowego стеклобоя в коммерческие продукты может быть успешно решена.

В заключение следует отметить, что на сегодняшний день вопросы сбора, выделения и переработки стеклобоя в России решаются крайне плохо. Поэтому основным методом утилизации данного компонента остается захоронение на полигонах ТБО, где материал негативно влияет на окружающую среду посредством выведения земель из оборота и загрязнения вод вымываемыми щелочными компонентами. Основным методом вторичного использования стеклобоя является его использование для подшихтовки при варке нового стекла. Подобный метод переработки преобладает и в мировой практике. Однако в последнем случае удается достигать высокой доли вторичной переработки за счет успехов в развитии и освоении процессов отдельного сбора и автоматизированной сортировки стеклобоя. Что касается процессов переработки несортowego стеклобоя, неиспользуемого стекольными заводами, то в этой области нельзя выделить преобладающую технологию. Последнее обстоятельство связано как с отсутствием технических решений, позволяющих перерабатывать несортовой стеклобой в требуемых количествах, так и с невысокими технико-экономическими показателями предлагаемых технологий.

Ряд успехов в решении проблемы вторичного использования стеклобоя позволяет надеяться, что она будет окончательно решена, тем более, что стекло остается, по сути, последним из компонентов ТБО, утилизация которого не осуществляется до настоящего времени. В продолжение тридцати веков люди не знали даже того, что стекло может быть прозрачным. Оптические свойства стекла начали узнавать всего шесть веков назад. А мы надеемся, что открытие стекла как ценного сырьевого ресурса произойдет в ближайшем будущем.

### **Библиографический список**

1. Фрич Хайнрих, Пертнер Дирк. Измельчение стеклобоя – новый процесс, направленный на повышение качества возвратного стеклобоя // Стекло мира. – 2002. – № 2. – С. 52–54.
2. Маркетинговое исследование рынка переработки стеклобоя (отходов стекла) // Департамент маркетинговых исследований Research Techrat. – GmbH, 2009.

3. Егоров К.И., Мамина Н.А. Отходы стекла – экология, информация, бизнес // Строительные материалы. – 1998. – № 10. – С. 33.
4. Технология стекла / под ред. И.И. Китайгородского. – М.: Изд-во лит. по стр-ву, 1967. – 564 с.
5. Трухин Ю.М. Оптимизация санитарной очистки урбанизированных территорий от твердых бытовых отходов на примере г. Перми: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2002. – 16 с.
6. Кетов П.А., Пузанов С.И., Корзанов В.С. Использование вяжущих свойств дисперсных силикатных стекол при утилизации стеклобоя // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 66–67.
7. Пузанов С.И. Оценка комплексного воздействия стеклобоя на окружающую среду и совершенствование технологий его вторичного использования: дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2010. – 182 с.
8. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба / Госком РФ по охране окружающей среды. – М., 1999. – 60 с.
9. Гибанова Л.П., Киселев А.В. Экологическое состояние полигонов и свалок ТБО Московской области, оценка их влияния на окружающую среду [Электронный ресурс] // Твердые бытовые отходы: специализир. информ. бюл. – 2006. – № 4. – URL: <http://www.solidwaste.ru>
10. Лясин В.Ф., Саркисов П.Д. Новые облицовочные материалы на основе стекла. – М.: Стройиздат, 1987. – 193 с.
11. Баженов П.И. Безотходные технологии и использование вторичных продуктов и отходов в промышленности строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1985. – С. 38–40.
12. Томин А.Н. Некоторые аспекты организации сбора и утилизации стеклобоя на Тираспольском стекольном заводе // Стекло мира. – 2000. – № 1. – С. 71.
13. Meyer C. Recycled Glass – From Waste Material to Valuable Resource // Proceeding of International Symposium: Recycling and Reuse of Glass Cullet. – University of Dundee, 2001. – P. 1–10.
14. Pascoe R.D., Barley R.W., Child P.R. Autogenous grinding of glass cullet in a stirred mill // Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium, 19–20 March 2001. – Dundee UK, 2001. – P. 15–27.
15. Ketov A.A. Peculiar chemical and technological properties of glass cullet as the raw material for foamed insulation // Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium, 9–11 September 2003. – Dundee UK, 2003. – P. 695–704.
16. Meland I., Dahl P.A. Recycling glass cullet as concrete aggregates, applicability and durability // Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium, 19–20 March 2001. – Dundee UK, 2001. – P. 167–177.
17. Byars E.A., Zhu H., Meyer C. Use of waste glass for construction products: legislative and technical issues // Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium, 9–11 September 2003. – Dundee UK, 2003. – P. 827–838.



18. Dawe A., Ribbans E. An integrated approach to market development for glass cullet // *Sustainable Waste Management: Proceedings of the International Symposium, 9–11 September 2003.* – Dundee UK, 2003. – P. 135–145.

19. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т. Структурообразование и свойства композитов на основе боя стекла // *Изв. вузов. Строительство.* – 2000. – № 9. – С. 16–22.

20. Чупшев В.Б. Облегченный силикатный кирпич на активированном керамзитовом песке: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Самара, 2002. – 18 с.

21. Dyer T.D., Dhir R.K. Use of glass cullet as a cement component in concrete // *Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium, 19–20 March 2001.* – Dundee UK, 2001. – P. 157–166.

22. Dhir R.K., Dyer T.D., Tang M.C. Expansion due to alkali-silica reaction (ASR) of glass cullet used in concrete // *Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium, 9–11 September 2003.* – Dundee UK, 2003. – P. 751–761.

23. Копаница Н.О., Аниканова Л.А., Макаревич М.С. Тонкодисперсные добавки для наполненных вяжущих на основе цемента // *Строительные материалы.* – 2002. – № 9.

24. Зайцева Е.И. Строительные безобжиговые композиты на основе боя технических стекол // *Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева.* – 2003. – XLVII, № 4. – С. 26–31.

25. Зайцева Е.И. Поризованный теплоизоляционный материал на основе стеклобоя: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1998. – 22 с.

26. Румянцев Б.М., Зайцева Е.И. Получение теплоизоляционных материалов из стеклобоя // *Изв. вузов. Строительство.* – 2002. – № 8. – С. 24–27.

27. Зайцева Е.И., Черников Д.А. Пенобетон на основе стеклобоя – решение проблемы утилизации техногенного отхода // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века.* – 2000. – № 9. – С. 10–11.

28. Jones T.R., Pascoe R.D., Hegarty P.D. A novel ceramic (casamic) made from unwashed glass of mixed colour // *Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium, 9–11 September 2003.* – Dundee UK, 2003. – P. 577–585.

29. Moutsatsou A., Diamantopoulou L., Karamberi A. Mixtures of cullet and industrial waste: raw materials for the production of glass // *Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium, 9–11 September 2003.* – Dundee UK, 2003. – P. 155–163.

30. Барановский И.В. Использование отходов стекла в производств облицовочных материалов // *Новые материалы на основе стекла для строительства: сб. науч. тр. / Гос. НИИ стекла.* – М., 1989. – С. 77–80.

31. Быков А.С. Стеклокремнезит. Технология и применение в строительстве. – М.: Стройиздат, 1994. – 253 с.

32. Орлова Л.А., Спиридонов Ю.А. Строительные стеклокристаллические материалы // *Строительные материалы.* – 2000. – № 6. – С. 17–20.

33. Engler R. Die Herstellung von Leichtbaustoffen aus Recyclingmaterialien // PdN-Ch. – 1998. – № 1/47. – P. 11–15.
34. Wihsmann F.G., Forkel K., Ploska U. Glass-forming Silicate Minerals and their Derived Chemical Compositions // Chemie der Erde. – 1996. – № 54. – P. 414–420.
35. Алексеева Т.М., Колосова М.М. Стеклокристаллический материал на основе отходов промышленности и минерального сырья // Новые материалы на основе стекла для строительства: сб. науч. тр. / Гос. НИИ стекла. – М., 1989. – С. 85–86.
36. Федосов С.В., Акулова М.В., Щепочкина Ю.А. Стекловидное покрытие для бетона // Строительные материалы. – 2000. – № 8. – С. 28.
37. Акулова М.В., Щепочкина Ю.А., Федосов С.В. Глазурование керамического, силикатного кирпича и бетонов // Строительные материалы. – 2006. – № 9. – С. 28.
38. Стабилизация состава техногенного сырья с целью получения пеносиликата / Н.А. Павлова [и др.] // Строительные материалы. – 2001. – № 6. – С. 14–15.
39. Siikamaki L.A.R. End-of-life cathode ray tube glass as a raw material for hollow ware glass products // Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium, 9–11 September 2003. – Dundee UK, 2003. – P. 743–751.
40. Doring E. Recycling of post consumer special glass, present situation and possibilities // Recycling and Reuse of Waste Materials: Proceedings of the International Symposium, 9–11 September 2003. – Dundee UK, 2003. – P. 791–800.
41. Комплексные решения для производства пеностекла // Schaumglas Global Consulting: [офич. сайт].
42. Кетов А.А. Использование стеклобоя и аморфных силикатов для получения пеностекла и силикатных пеноматериалов // Техника и технология силикатов – 2009. – № 1. – С. 5–10.
43. Кетов А.А. Нанотехнологии при производстве пеностеклянных материалов нового поколения // Нанотехнологии в строительстве: науч. интернет-журнал. – 2009. – № 2. – С. 15–23. – URL: [www.nanobuild.ru](http://www.nanobuild.ru).

Получено 10.10.2011