



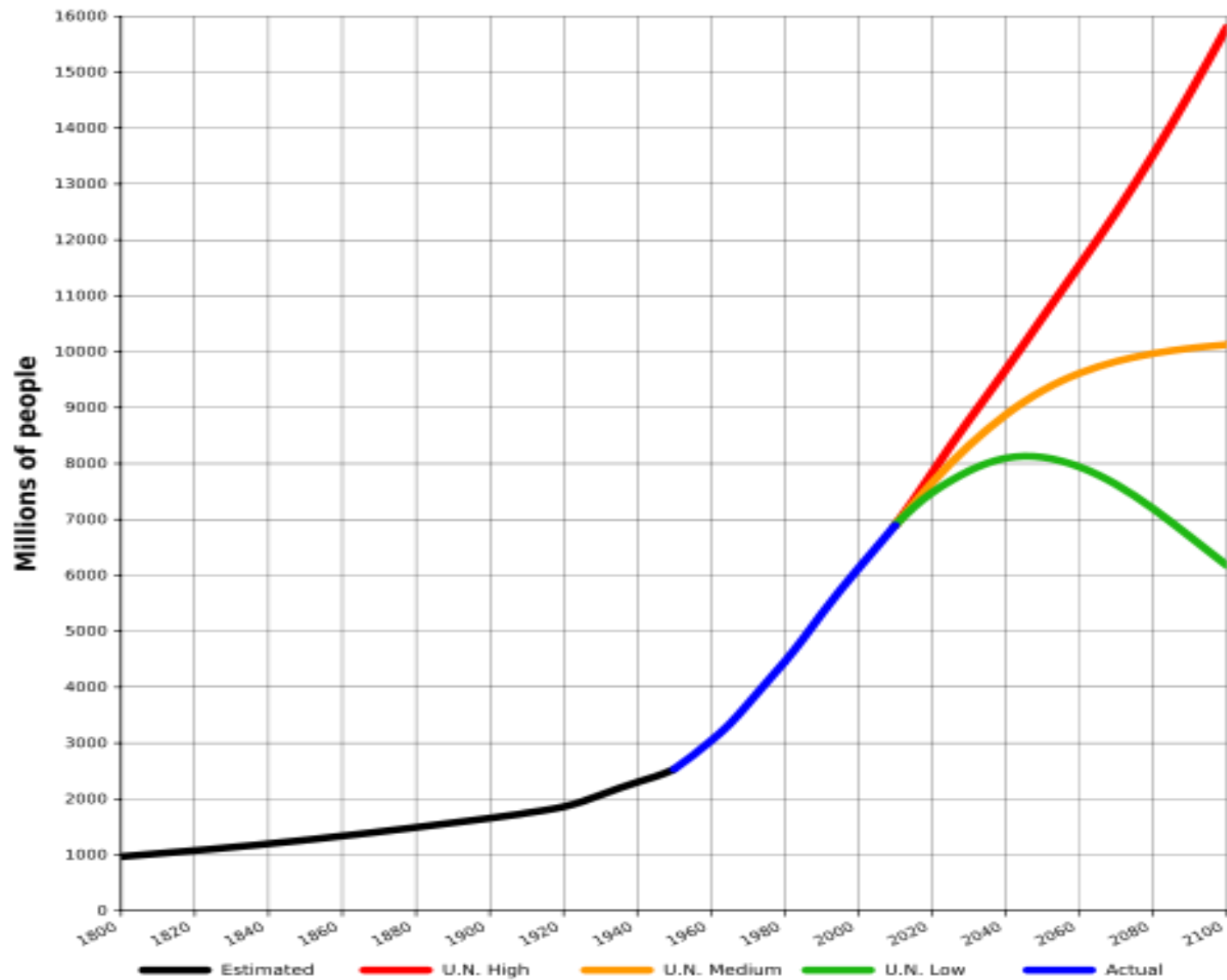
***НЕОРГАНИЧНИ ПРОМИШЛЕНИ ОТПАДЪЦИ
В ПРОИЗВОДСТВА НА
СТРОИТЕЛНИ СЪКЛО-КЕРАМИКИ И КЕРАМИКИ***

Александър Караманов

Институт по Физикохимия – БАН

University of L'Aquila - Italy

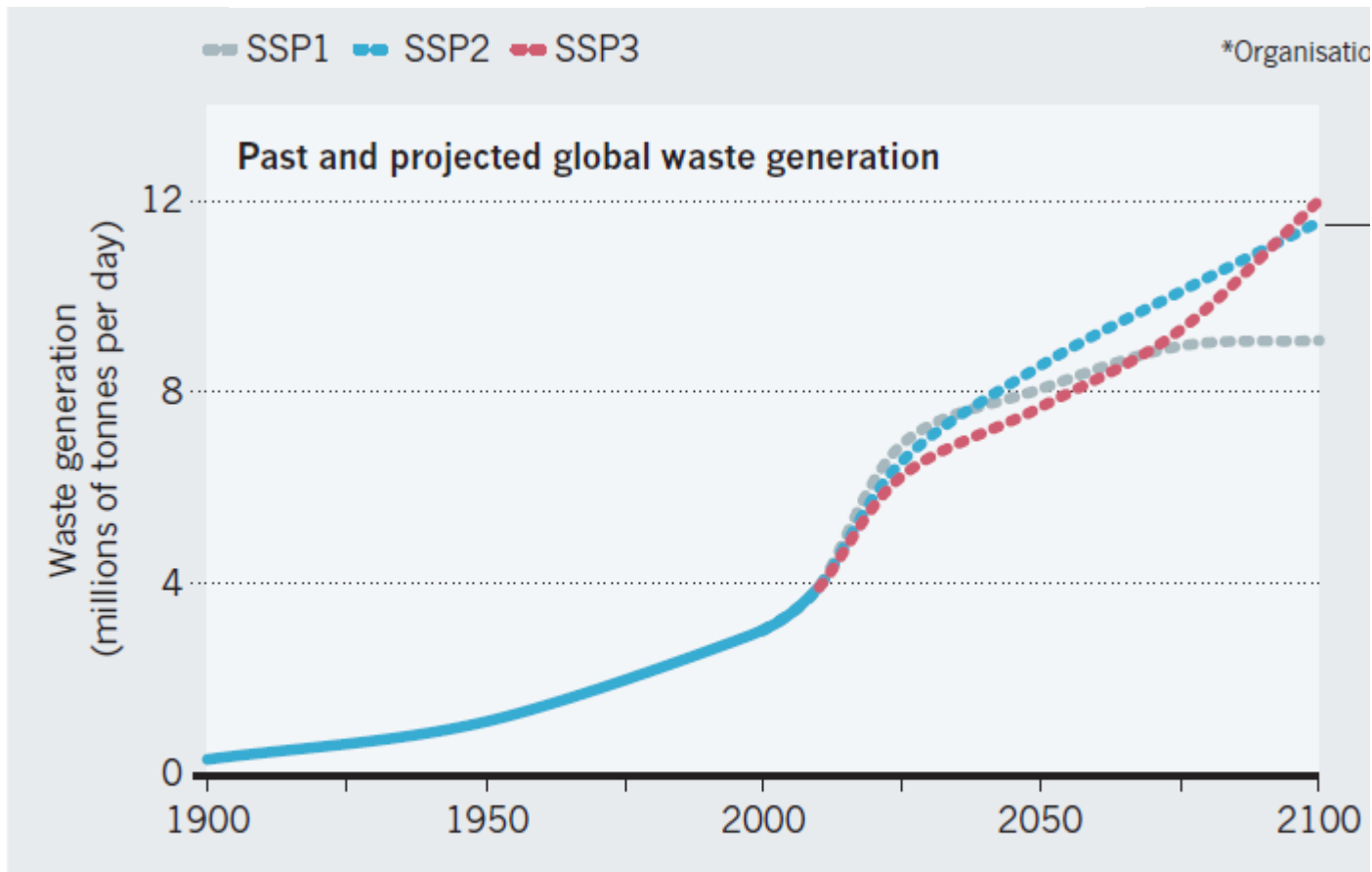
Население на земята след 1800



ДНЕВНО КОЛИЧЕСТВО НА БИТОВИ ОТПАДЪЦИ В СВЕТА

Waste production must peak this century

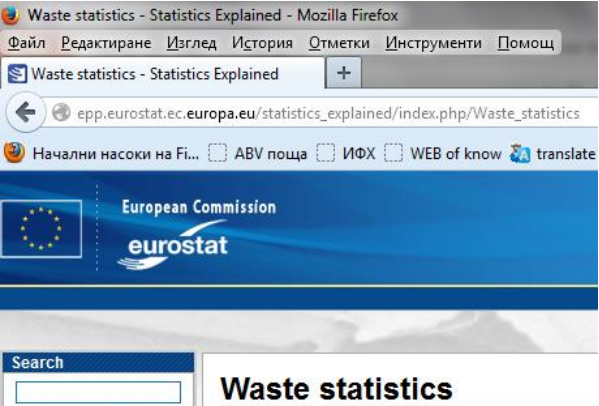
Without drastic action, population growth and urbanization will outpace waste reduction, warn **Daniel Hoornweg, Perinaz Bhada-Tata and Chris Kennedy.**



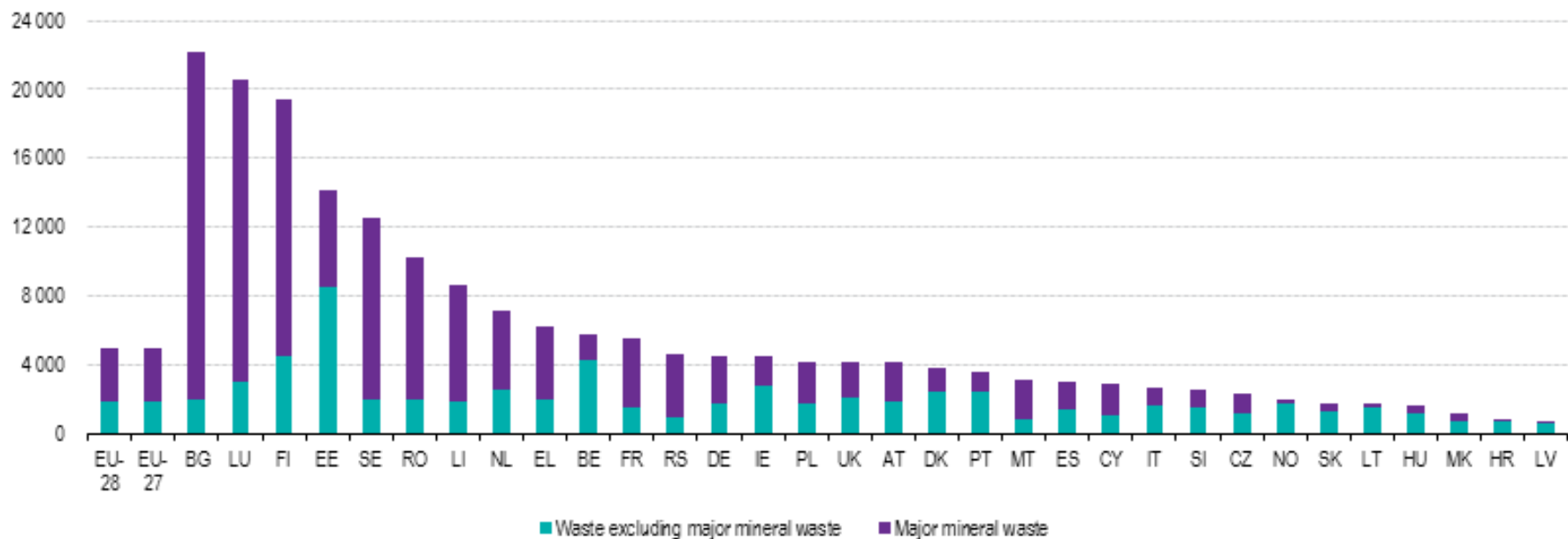
Search

Waste statistics

	Waste from economic activities and households		Agriculture, forestry & fishing (Section A)	Mining & quarrying (Section B)	Manufacturing (Section C)	Energy (Section D)	Construction & demolition (Section F)	Other economic activities (Sections E and G to U)	Households
	Total	of which, hazardous							
EU-28	2 505 400	101 370	39 440	671 780	275 580	86 040	859 740	354 230	218 590
EU-27	2 502 240	101 300	39 420	671 750	274 950	85 930	859 730	351 870	218 590
Belgium	62 537	4 479	231	1 701	14 543	1 210	18 165	22 008	4 679
Bulgaria	167 203	13 542	618	150 214	3 306	8 032	79	2 557	2 396
Czech Republic	23 758	1 363	114	115	4 202	1 540	9 354	5 099	3 334
Denmark	20 965	1 784	201	41	1 919	517	3 176	12 676	2 436
Germany	363 545	19 931	256	24 493	48 981	9 087	190 990	53 426	36 312
Estonia	19 000	8 962	110	6 453	3 716	6 534	436	1 320	430
Ireland	19 808	1 972	101	2 196	3 259	334	1 610	10 578	1 730
Greece	70 433	292	5	44 793	4 941	11 029	2 086	2 381	5 198
Spain	137 519	2 991	5 817	31 732	16 480	2 339	37 947	20 006	23 198
France	355 081	11 538	1 682	1 053	20 382	993	260 226	41 439	29 307
Croatia	3 158	73	14	29	634	108	8	2 365	0
Italy	158 628	8 543	311	706	35 928	2 660	59 340	27 204	32 479
Cyprus	2 373	37	129	382	132	3	1 068	198	461
Latvia	1 498	68	68	1	375	25	22	314	694
Lithuania	5 583	110	456	7	2 653	68	357	782	1 261
Luxembourg	10 440	379	3	18	498	2	8 731	803	385
Hungary	15 735	541	488	87	3 134	2 718	3 072	3 372	2 865
Malta	1 288	17	3	0	9	1	989	149	138
Netherlands	119 255	4 421	3 948	184	14 094	1 156	78 064	12 737	9 072
Austria	34 883	1 473	550	269	2 958	453	9 010	17 019	4 623
Poland	159 458	1 492	1 543	61 547	28 618	20 291	20 818	17 751	8 890
Portugal	38 347	1 625	193	1 206	9 766	456	11 071	10 193	5 464
Romania	219 310	666	18 353	177 404	7 862	5 888	238	3 438	6 127
Slovenia	5 159	120	141	12	1 517	558	1 509	694	728
Slovakia	9 384	415	526	166	2 669	878	1 786	1 641	1 719
Finland	104 337	2 559	2 772	54 851	15 211	1 445	24 645	3 732	1 681
Sweden	117 645	2 528	309	89 026	7 823	1 479	9 381	5 589	4 038
United Kingdom	259 068	9 447	494	23 092	19 970	6 239	105 560	74 764	28 949
Liechtenstein	312	8	0	12	32	0	0	268	0
Norway	9 433	1 763	195	366	2 687	28	1 543	2 385	2 229
FYR of Macedonia	2 328	150	0	855	1 017	4	0	0	451
Serbia	33 623	11 145	0	26 458	1 146	6 019	0	0	0



Waste generation, 2010 (kg per inhabitant)



Waste statistics - Statistics Explained - Mozilla Firefox

Файл Редактиране Изглед История Отметки Инструменти Помощ

Waste statistics - Statistics Explained +

epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Waste_statistics

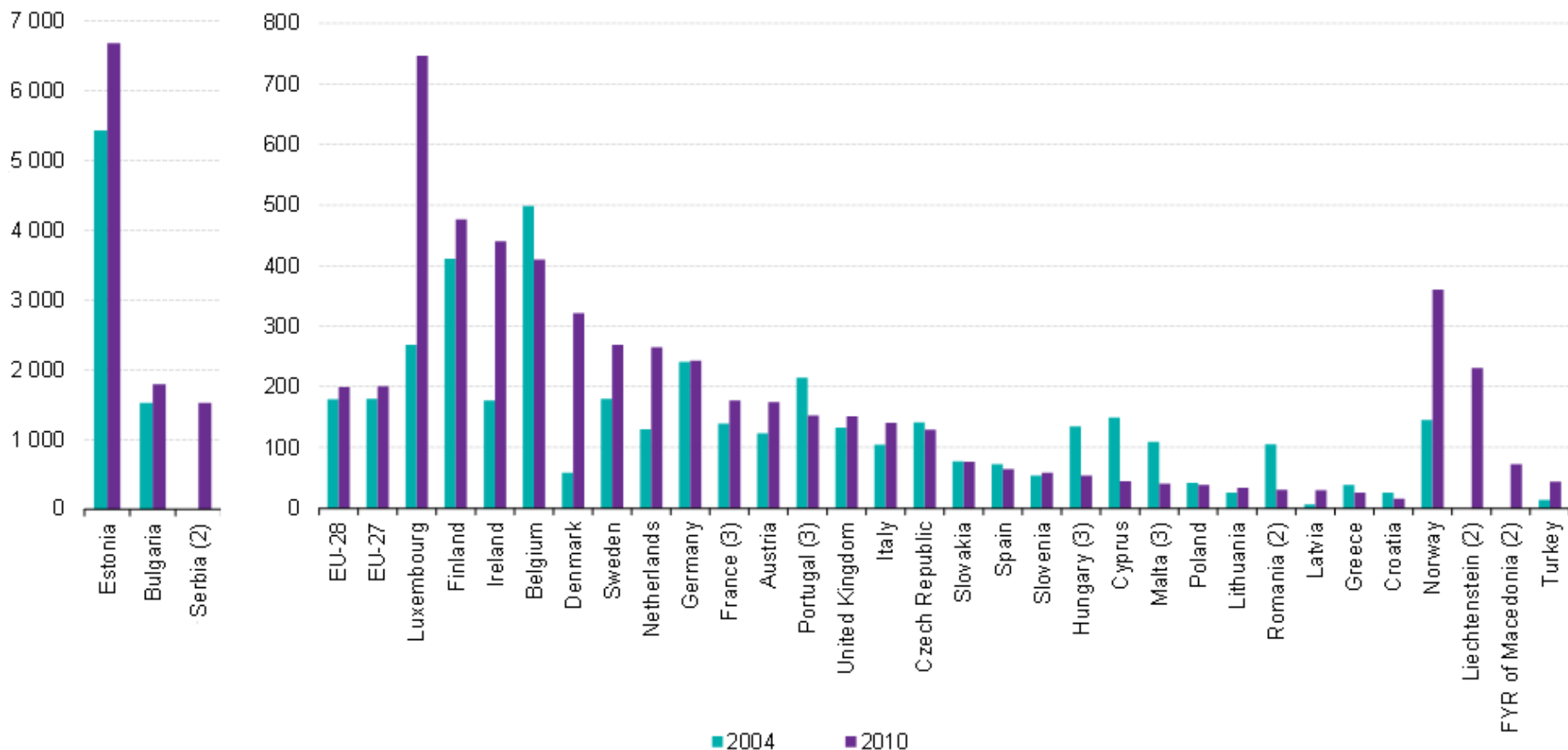
Начални насоки на Fi... ABV поща ИФХ WEB of know translate

European Commission
eurostat

Search

Waste statistics

File:Hazardous waste generation, 2004 and 2010 (1) (kg per inhabitant)



Марица Изток
„Сгуроотвал Искрица“



Язовир „Студен Кладенец“



Хвостохранилище „Бенковски 2“



Витрификацията се счита за най-надеждния метод за имобилизиране на радиоактивни и **опасни** (hazardous) отпадъци. При получаването на крайния стъкловиден продукт опасните елементи се свързват химически и структурно в новополучената аморфна решетка.

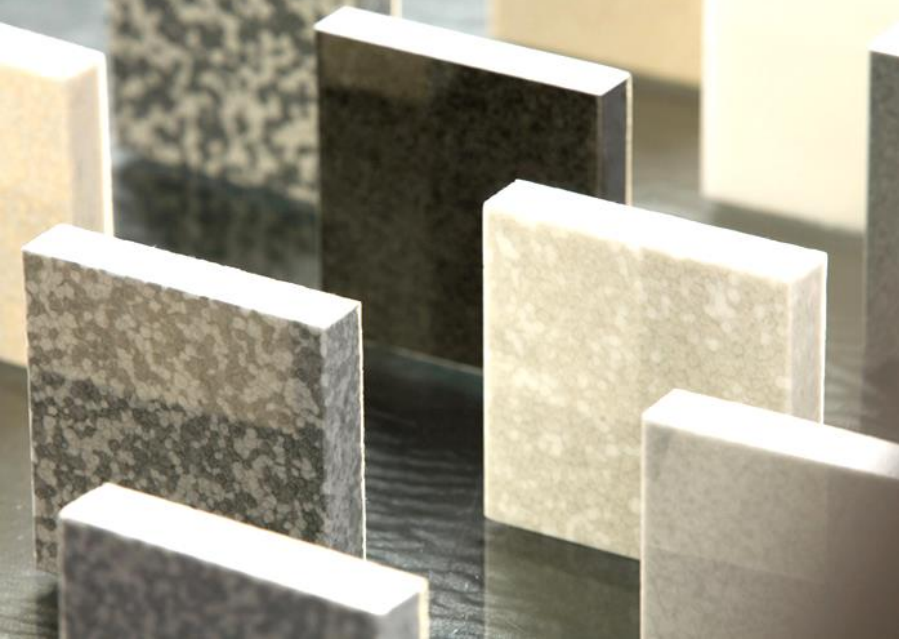
Витрификацията е **икономически целесъобразна** когато получените продукти имат пазарна стойност. Перспективно е получените стъкла да се използват за производство на строителни стъкло-керамични и/или керамични материали.

Използване на **неинертни** отпадъци в керамични материали също води до успешно имобилизиране и до получаване на изделия с добра химическата устойчивост.

Цените за депониране на битови и промишлени отпадъци през следващите 10 години ще се увеличат многократно и ще се **изравнят или надминат** тези на типичните суровини за керамичната индустрия.

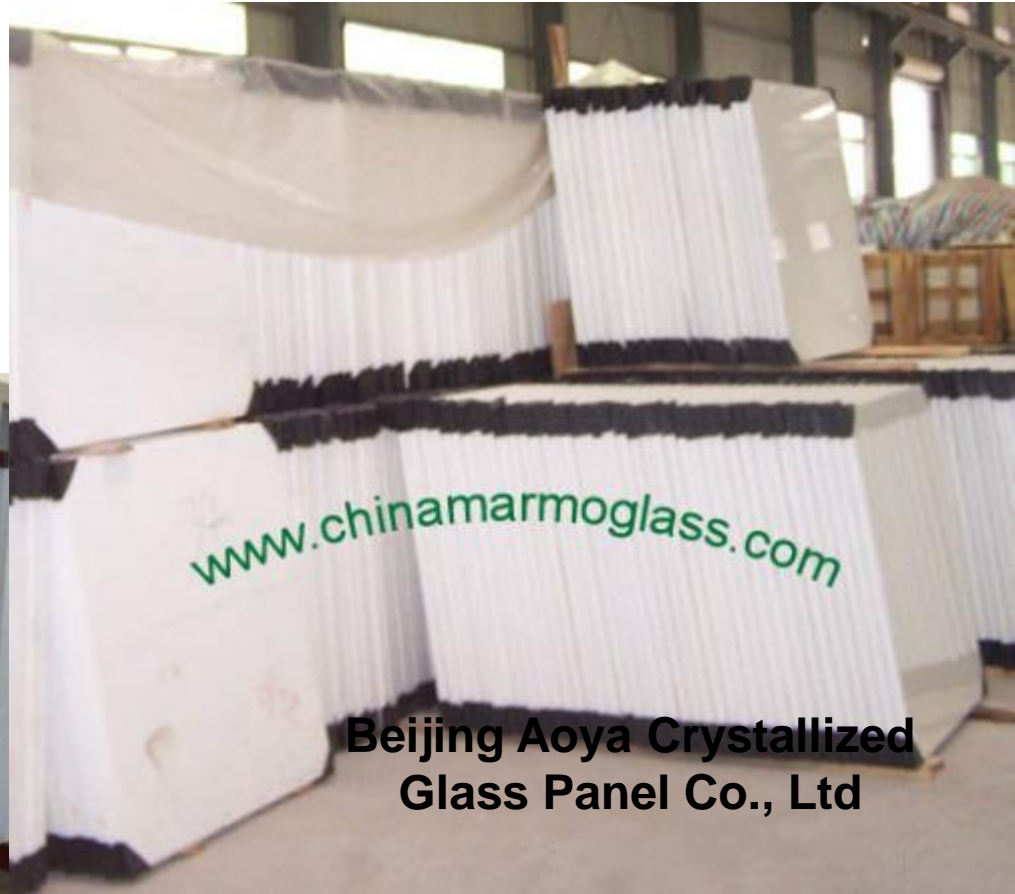
Традиционни приложения на продукти от витрификация на опасни промишлени отпадъци





Неорарієс (Японія -1978)

Китай– 2011



**Beijing Aoya Crystallized
Glass Panel Co., Ltd**

Актуална пазарна цена

~50-55 euro /m²

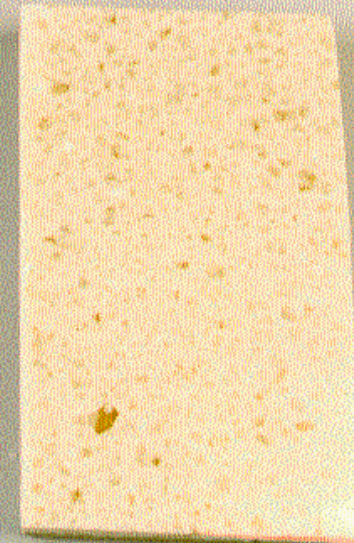
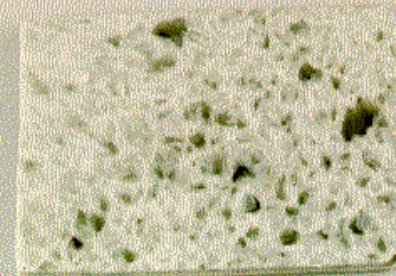
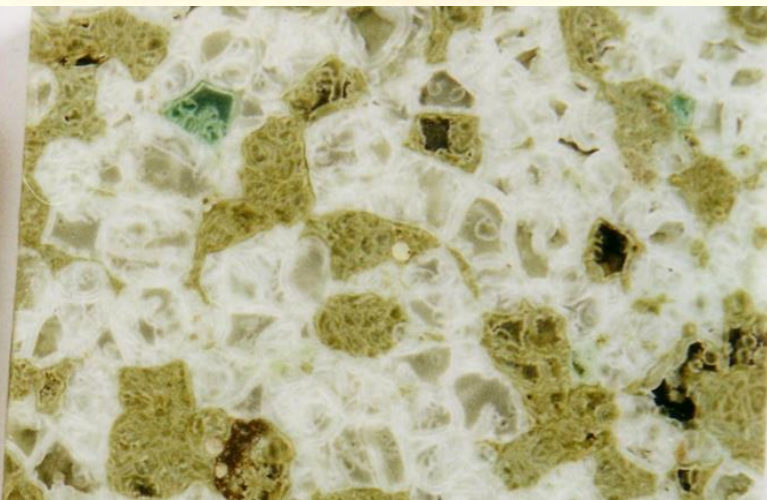
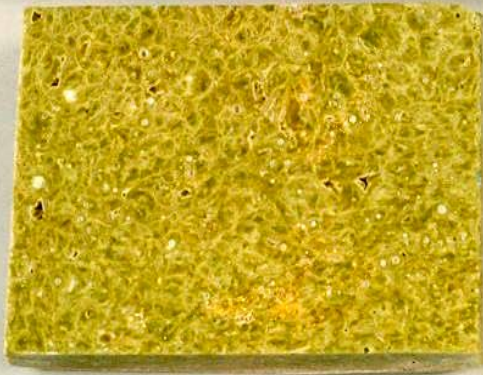
Neoparies



**Диопсидна
мраморо-подобна
стъклокерамика**

ИФХ – БАН

**Патент на годината
за 1994**



Химични състави на промишлени отпадъци, използвани за синтез гранито-подобни стъкло-керамики.

Granite like materials from hazardous wastes obtained by sintercrystallisation of glass frits

A. Karamanov

Advances in Applied Ceramics

2009

VOL 108

NO 1

Table 1 Wastes used for synthesis of sintered granite like glass–ceramics: origin and chemical composition

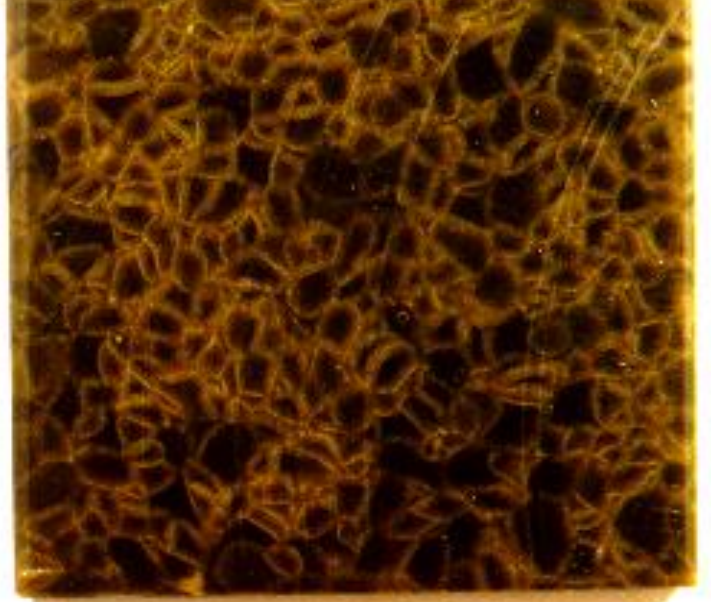
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MO*	M ₂ O [†]	LOI [‡]
Blast furnace slag (Bulgaria) ¹¹	38.7	6.6	0.6	41.8	2.3	5.9	1.2	2.9
Blast furnace slag (Turkey) ¹⁴	37.9	14.0	0.3	33.6	9.3	–	2.2	2.7
Blast furnace slag (Romania) ¹⁵	38.2	12.8	0.2	38.6	6.2	1.0	0.2	1.4
BOF furnace slag (Brazil) ¹⁶	13.7	1.1	19.3	40.4	7.4	8.0	–	2.0
Electric power station flay ash (Bulgaria) ¹¹	50.1	23.8	9.7	6.7	1.8	0.1	2.9	5.0
Electric power station flay ash (Romania) ¹⁵	50.2	19.5	10.0	8.8	3.7	–	3.3	1.5
Phosphogypsum waste (Kazakhstan) ¹⁴	43.1	2.2	0.2	45.3	2.8	1.1	–	5.3
Granite grinding waste (Italy) ¹⁴	72.8	13.2	3.0	3.4	0.4	0.2	7.7	0.2
Iron–nickel electrofusion slag (Ukraine) ¹²	53.6	5.1	11.7	21.8	5.8	1	0.8	–
Oil shale ash (Latvia) ¹²	31.2	28.3	3.6	28.9	3.4	–	4.2	–
Cu flotation waste (Bulgaria) ¹¹	52.4	13.2	10.1	7.2	7.1	0.8	4.2	5.0
Cu flotation waste (Turkey) ¹⁹	25.0	0.9	67.7	0.7	0.3	5.1	0.5	2.2
Jarosite from Zn hydrometallurgy (Spain) ¹³	3.7	0.3	49.3	0.1	0.2	9.2	0.2	37.2
Goethite from Zn hydrometallurgy (Italy) ¹⁴	2.2	0.7	51.3	0.1	–	14.5	0.1	24.7
MSW incineration fly ash (Germany) ¹²	43.8	11.0	2.9	30.5	1.8	4.9	2.6	1
MSW incineration fly ash (Italy) ^{17,18}	24.4	11.5	2.4	30.0	4.2	3.2	2.5	19.4
MSW incineration bottom ash (Italy) ²⁰	46.7	6.9	4.7	26.3	2.2	1.3	5.5	13.2
Glass cullet ^{19,20}	71.8	1.5	0.2	10.2	0.9	0.1	15.9	–
Feldspar production streams (Italy) ^{17,20}	65.1	18.7	1.5	1.9	1.0	0.1	8.9	2.5

*ZnO + PbO + CuO + MnO + CdO.

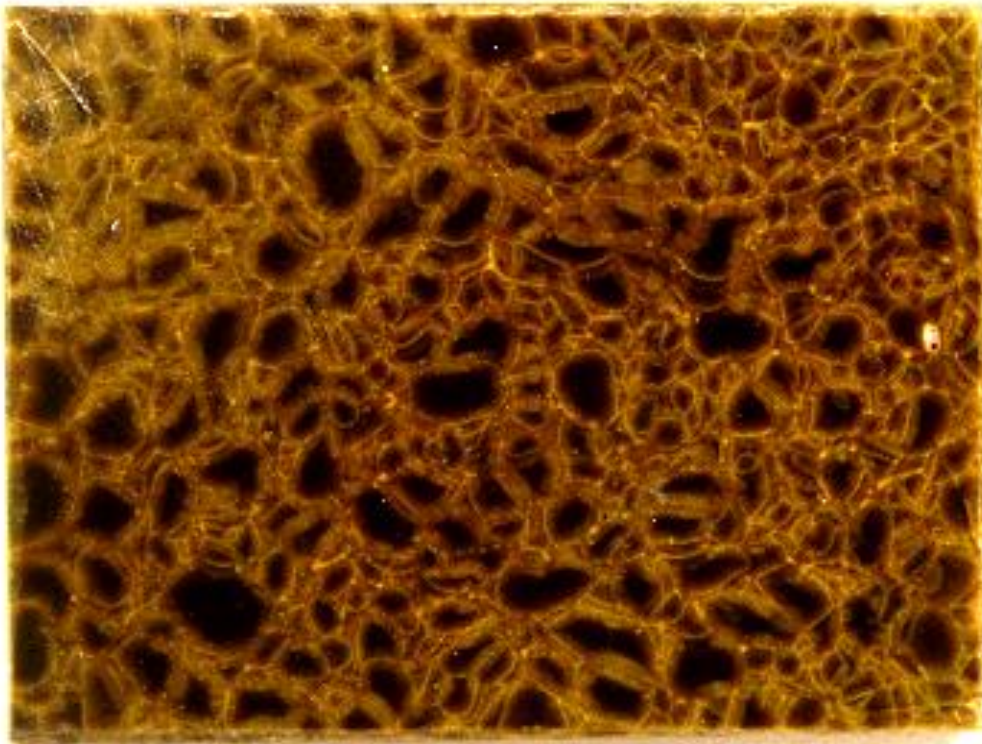
†Na₂O + K₂O.

‡Loss on ignition.





Синтерована стъклокерамика G-60 MSWA



1 cm



“JAROSITE RECYCLING”

BRE2-CT94-1018 project

Pelino, Rinkon, Karamanov and Romero

Jarosite and Pb-furnace slag deposit

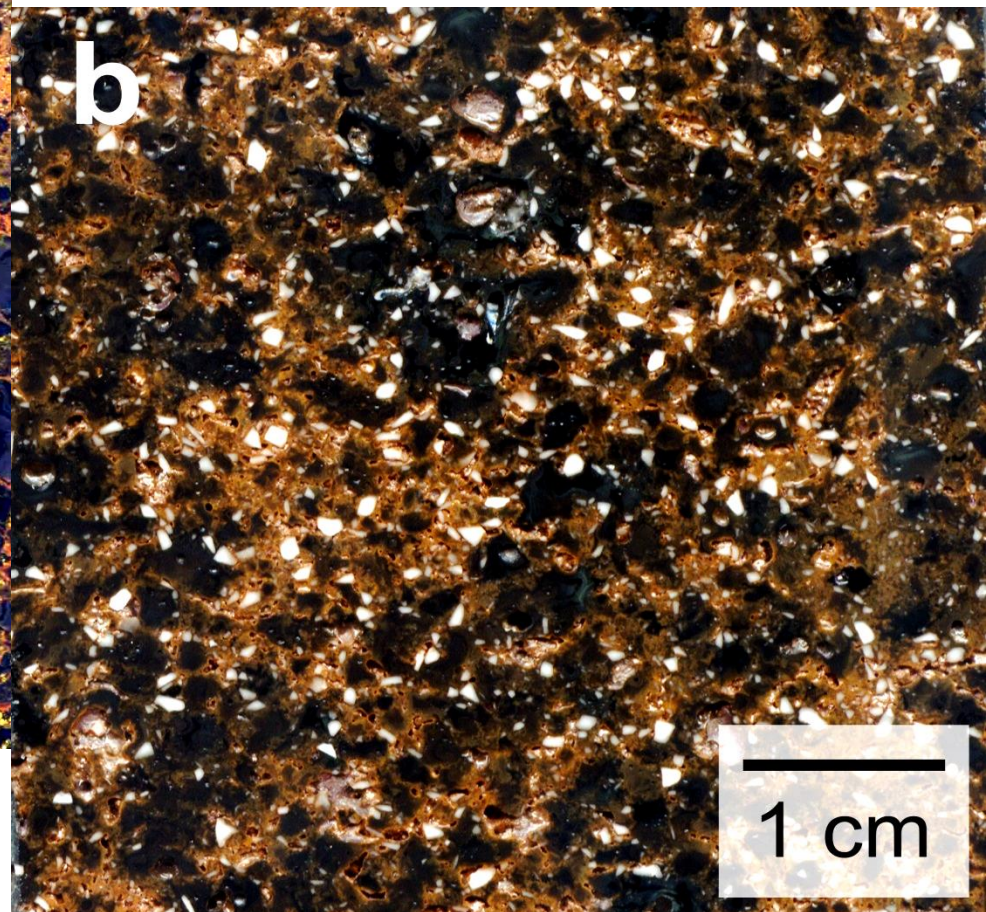
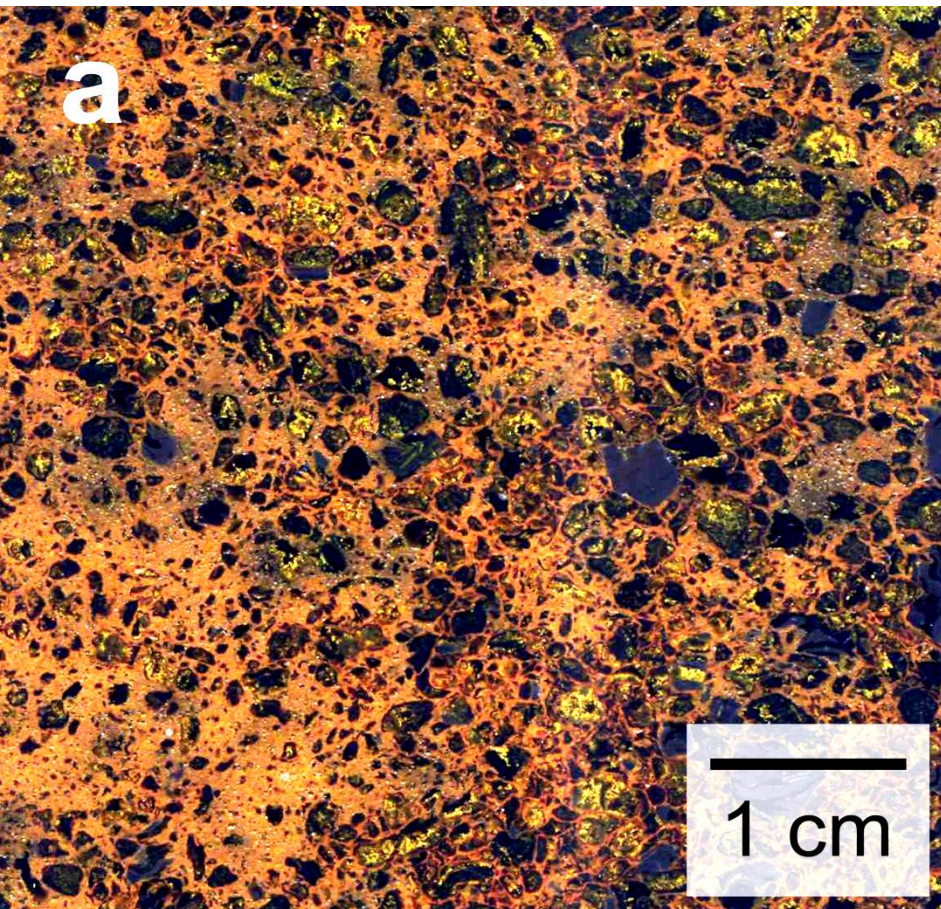
Granite sawing mud deposit



Pilot Vitrification Plant - Iglesias (Sardinia)



стъклокерамика *J-40* (a) и композит *F-45* (b)



Свойства на стъклокерамики J-40, G-60 и Neoparies (N) и на гранити (G)

	J-40	G-60	N	G
Плътност (g/cm³)	2.82	2.65	2.7	2.6-2.8
Якост на огъване (MPa)	75	50	55	12-15
Модул на еластичност (GPa)	65	86	88	43-61
Твърдост по Моос	5.5	6.0	6.5	4-6.5
Линейно термично разширение (*10⁻⁷ K⁻¹)	68	78	62	70-150

Нови строителни керамични материали

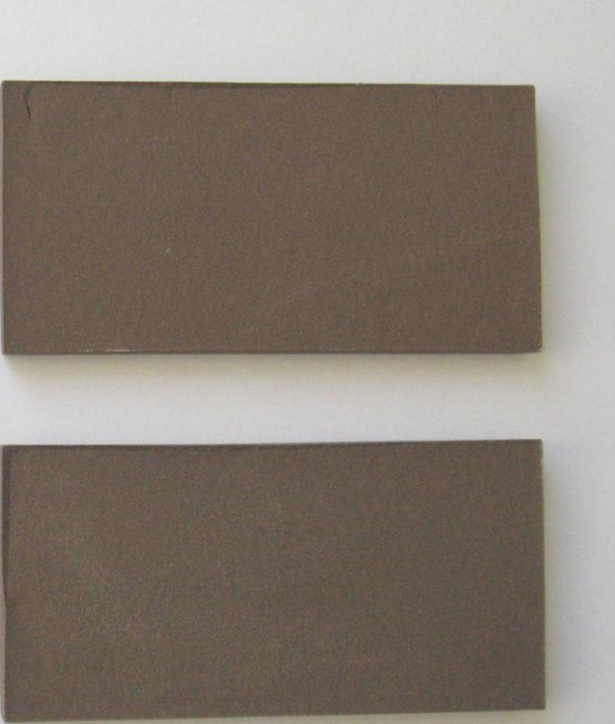
Пластични
материали
30-40 % глини

60-70 % шлаки, пепели и
строителни отпадъци

Тази иновационна идея би имала мултиплициран положителен ефект върху опазването на околната среда: разрешаване проблема с вторичната употреба на големи количества индустриални отпадъци и значително намаляване на използването на природни ресурси.

СВОЙСТВА НА КЕРАМИКА CFK-MSWA И ТЕРАКОТА

Линейна свиваемост (LS%), водопоглъщаемост (WA%), привидна плътност (ρ_a), якост на огъване (B.S), Модул на Юнг (E), твърдост по Моос, КТР (α)

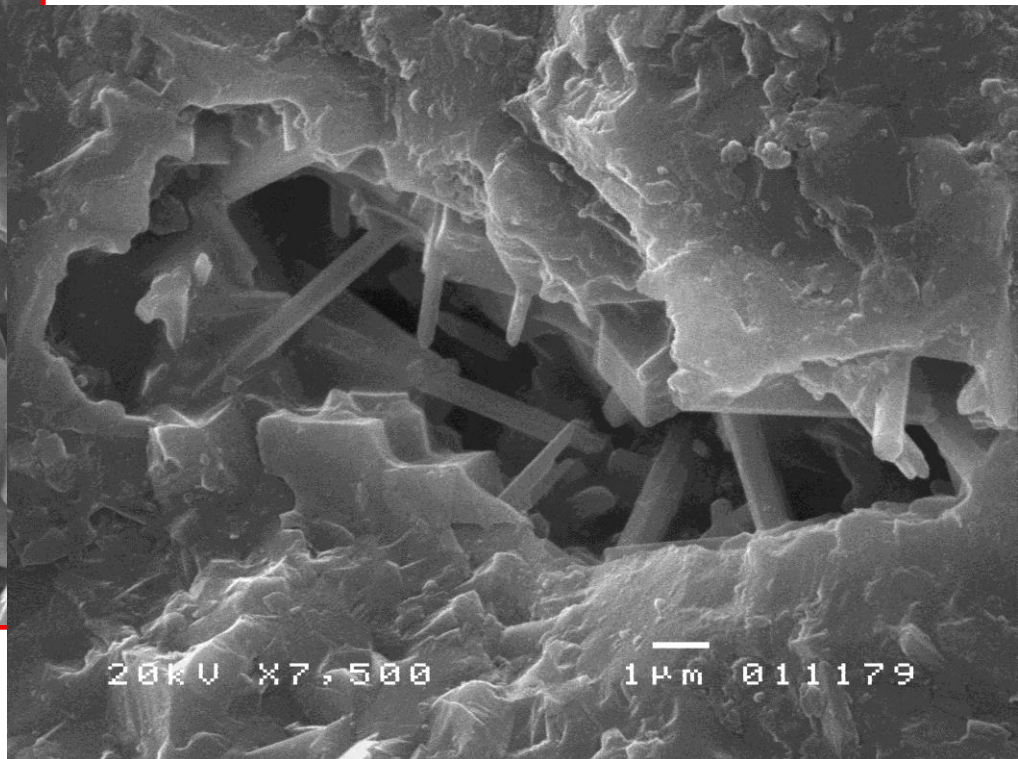
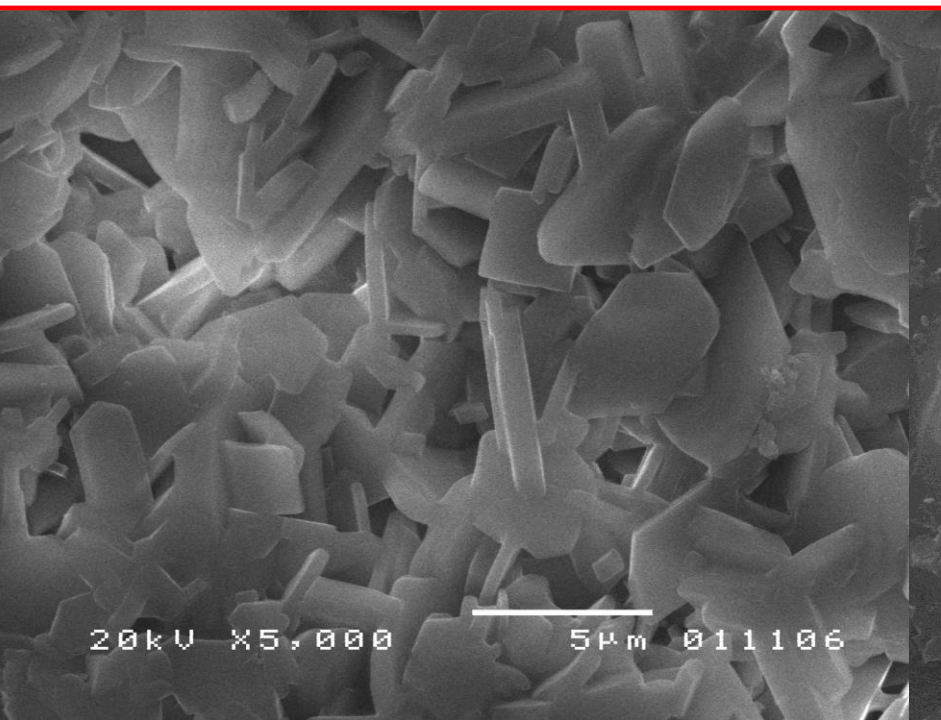


Properties	CFK	теракота
LS (%)	6.5	4.7
WA (%)	3.2	3.8
ρ_a (g/cm ³)	2.17	2.22
Total Porosity (%)	26	12
B.S (N/mm ²)	51	29
E (GPa)	49	40
Mohs Hardness	7.5	7
$\alpha \cdot 10^{-6}$ (° C ⁻¹)	6.14	6.89

SEM изображения на керамика CFK-MSWA образци

повърхност

фрактура



Вместо заключение

научната активност в областта на оползотворяване
на промишлени отпадъци

	Период	Научни проекти подадени/спечелени	Средства (евро)	Публикации и цитати в IF списания
Университет Акуила - Италия	1996-2006 (11 години)	ЕС - 3/2 Национални 4/4	>2 000 000	23 / ~120
ИФХ - БАН	2007-2013 (7 години)	ЕС – 1/0 Национални 4/0	0	14 / ~550



Благодаря за вниманието



Оценка на инвестиция и себестойност на линия за гранито- подобна синтерована стъклокерамика

- годишен обем от **100 000 м² (12 м²/ч)** и **80 души работен персонал**
- подобна линия би дала възможност за използване на **6-8 t** опасен отпадък за ден.

Инвестиции	*1000 €
Стъкларска пещ	900
Тунелна пещ	1 500
Полираща линия	1 400
Отделение за шихта	500
Сграден фонд	800
Инфраструктура	900
Други	500
Общи инвестиции	6 500

Годишни разходи	*1000 €
Суровини	200
Електроенергия	300
Пропан-бутан	400
Работни заплати	800
Амортизации	500
Поддръжка	400
Рязане и полиране	300
Пакетиране	100
Общи разходи	3 000
€/m²	30

**TCLP резултати на някои от изучаваните опасни отпадъци (W)
и получените стъкла (G)**

(mg/l)

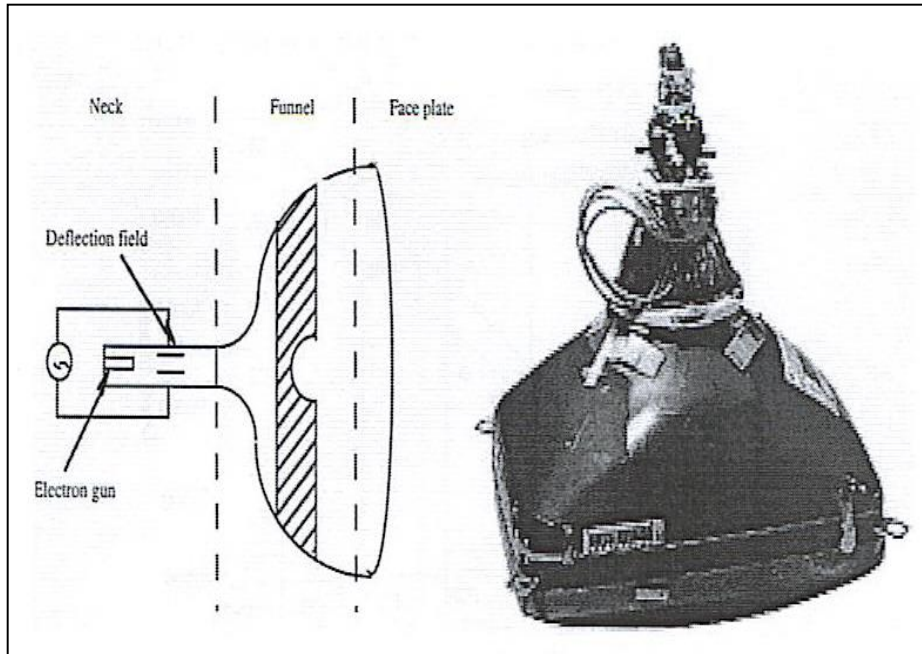
Elements	Jar		Flo		EAFD		Applied Limits
	W	G	W	G	W	G	
Cr					23.1	<0.005	2
Pb	67.0	0.062	7.2	< 0.001	0.02	<0.001	0.2
Cu	1.6	<0.005	94.9	0.008	0.42	<0.005	0.1
Zn	132.4	0.024	114.4	0.098	5.3	0.16	0.5

ВИТРИФИКАЦИЯ НА ПЕПЕЛИ ОТ ИНСЕНЕРАТОР И НА АЗБЕСТОВИ ОТПАДЪЦИ

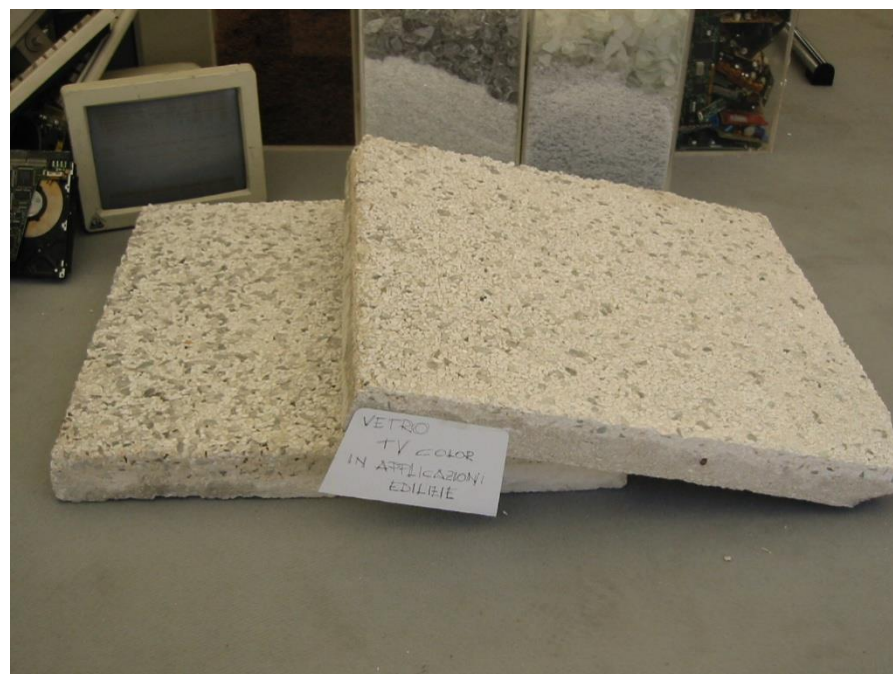


Нови облицовъчни керамики с добавка на CRT стъкла

- Решение 2000/532/ЕС на Европейската Комисия класифицира отпадъците от електронно оборудване (WEEE) като опасни.
- Голяма част от тези отпадъци са TV и PC монитори, които съдържат около 85 % CRT стъкла.
- Общото количество от отпадни CRT glass в ЕС се оценява на около 300 000 тона за година.



- 62-65 % панел (BaO.SrO.SiO_2 стъкло)
- 33-35 % конус (PbO.SiO_2 стъкло)
- 0.5-1 % шийка (богато на PbO стъкло)



Цени на основните суровини и на шихта за производство на грес порцелан

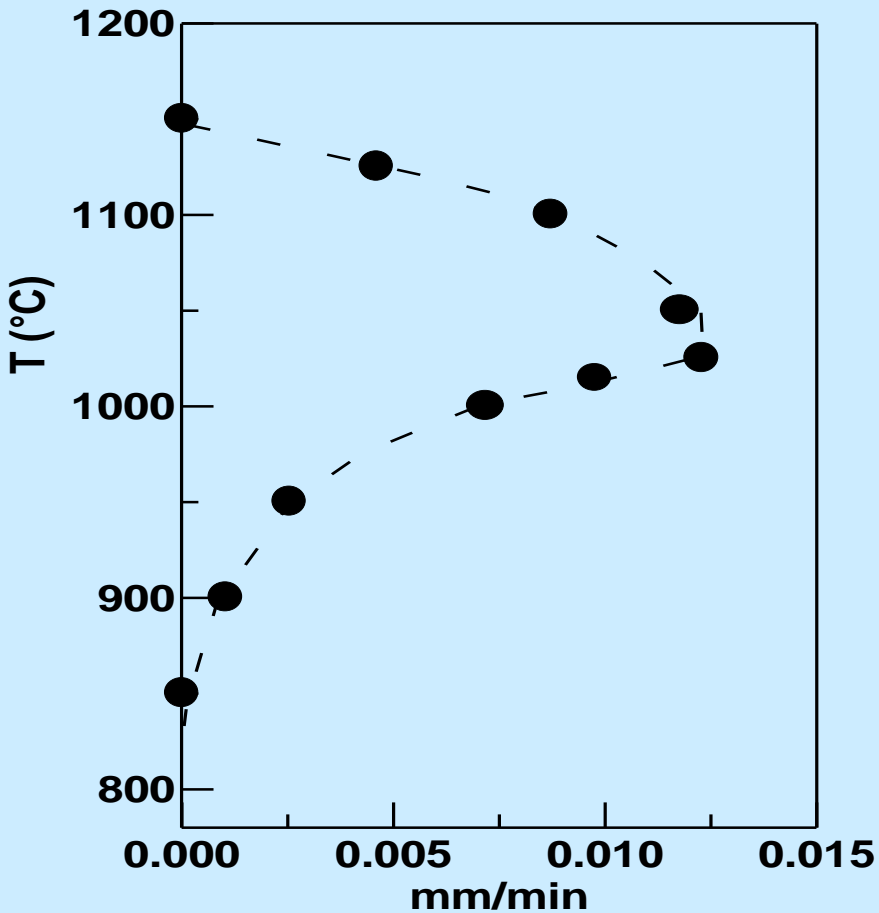
(производствена линия с капацитет от 3 000 000 м² (80 000 тона) /година)

суровини	Цена (евро/тон)	C-35/0	C-0/15	C-14/8
пясък	17	4.3	7.7	6.5
глини	11	4.4	4.4	4.4
натриев фелдшпат	29	10.2	-	4.1
CRT стъкло	13	-	2.0	1.0
шихта (евро/тон)		18.9	14.1	16.0
шихта (евро/година)		1 512 000	1 128 000 (-384 000)	1 280 000 (-232 000)

Sintered glass-ceramics from MSW fly ash

Surface crystallization of G-60 glass

The crystal grow-temperature curve



Crystal growth after 1 h at 1015 °C



1 mm

Sintered glass-ceramics from MSW fly ash

**STRUCTURE OF SINTERED GRANITE-LIKE
GLASS-CERAMIC (G-60)**

