

文章编号: 1006-2874(2005)04-0041-04

陶瓷废料的综合利用现状

侯来广 曾令可

(华南理工大学材料学院, 广州: 510640)

摘要 陶瓷废料的日益增多,不但影响了城市环境,而且限制了经济发展和陶瓷工业的可持续发展。本文分析了陶瓷废料的主要来源和分类,并且探讨了国内外对陶瓷废料的综合利用现状。

关键词 陶瓷废料,环境保护,综合利用

中图分类号: TQ174.9 文献标识码: A

1 前言

随着社会经济及陶瓷工业的快速发展,陶瓷工业废料日益增多,它不仅对城市环境造成巨大压力,而且还限制了城市经济的发展及陶瓷工业的可持续发展,所以陶瓷工业废料的处理与利用非常重要。目前,我国陶瓷工业废料的处理与利用程度比较低,资金紧缺,致使大量废渣挤占耕地,使水和空气受到污染。特别是近20年的高速发展,陶瓷业随着产量的增加,废料的数量越来越多,根据不完全统计:仅佛山陶瓷产区,各种陶瓷废料的年产量已经超过400万吨,而全国陶瓷废料的年产量估计在1000万吨左右,如此大量的陶瓷废料已经不是简单填埋可以解决的问题,而且随着经济的日益发展和社会的进步,环境已经成为人们关注的焦点,陶瓷废料的堆积挤占土地,影响当地空气的粉尘含量,而陶瓷废料的填埋耗费人力物力,还污染地下水水质,如何变废为宝,化废料为资源,已经成为科技和环保部门的当务之急。

因此,我国必须高度重视对陶瓷生产中废料的再循环和利用,把它提高到环境材料学的高度加以研究和利用,提高到全民绿色环保的高度加以重视和解决。

2 废料的来源与分类

陶瓷工业废料主要是指陶瓷制品生产过程中,由于成形、干燥、施釉、搬运、焙烧及贮存等工序中产生的废料^[1-2],通常大致分类如下。

(1) 坯体废料主要是指陶瓷制品焙烧之前所形成的废料,包括上釉坯体废料及无釉坯体废料。

(2) 废釉料是在陶瓷制品的生产过程中抛光砖的研磨、抛光及磨边倒角等深加工工序(除外)所形式的污水,污水经净化处理后形成的固体废料,通常含有重金属元素,按其化学含

量多少可分为有毒废釉料和有害废釉料。

(3) 烧成废料是陶瓷制品经焙烧后生成的废料,主要是烧成废品和在贮存和搬运等生产工序中的损坏而造成的。

(4) 采用重油或煤作为燃料的陶瓷窑炉,由于重油及煤的机械不完全燃烧损失及化学不完全燃烧损失偏高,形成了大量未燃烬的游离碳,极易污染陶瓷制品。因此,日用陶瓷制品通常采用隔焰加热的方式进行焙烧。而获得隔焰加热方式最经济的方法是采用匣钵焙烧,此外,极个别的小型墙地砖生产企业采用多孔窑焙烧制品时仍需利用匣钵。由于匣钵多次承受室温、高温室的热应力作用及装钵过程中的搬运、碰撞等易于损坏而成为匣钵废渣。

(5) 瓷质砖及厚釉砖等经刮平定厚、研磨抛光及磨边倒角等一系列深加工成为光亮如镜及平滑细腻的抛光砖制品后,产生大量的砖屑。研磨抛光工序通常将从砖坯表面去除0.5-0.7毫米表面层,有时甚至高达1-2毫米,那么生产1平方米抛光砖将形成1.5公斤左右的砖屑,若以年产40万平方米抛光砖的抛光生产线为例,那么每年约产生840万吨左右的抛光砖废渣。

3 国内外的综合利用

3.1 用来生产陶瓷砖

3.1.1 用于瓷砖坯料^[3]

建筑陶瓷企业在从事生产时也会造成许多种类的工业废料。如用于淘洗原料及冲刷设备排出的废泥水、烧成后的瓷砖废品、不可再用的匣钵与窑具等。当前,对陶瓷厂自身产生的工业废料的回收利用的研究已取得突破性进展。废弃的泥水经回收、拣去杂物、除铁外,又可以添加入瓷砖的配料中用于瓷砖坯料。对于废品、废匣钵与废窑具之类经过高温烧成的废料,也可采用重新粉碎加工方法,将其磨碎成粒径在5mm以下,然后按3w%的比例添加到瓷砖或西式瓦的配料中用于瓷

收稿日期: 2004-12-12

作者简介: 侯来广,男,硕士生

砖坯料。近年来,日本许多建陶企业都配备了带式回转磨机装置,专门对企业内产生的废料进行再加工与回收利用,取得明显的经济效益与社会效益。国际上许多国家已将绿色陶瓷制品定位为在生产线上不形成污染的产品。让陶瓷企业真正形成无废料排放、实现良性循环的生产体制,已成为许多建陶企业追逐的目标。

3.1.2 用来生产仿古砖^[4]

爱和陶公司是一家主要生产瓷质砖厂家,此前无法利用生产过程中产生的这些陶瓷废料,但是为了不污染周边环境,废料就在公司内堆放,占用了大量场地。经过多次试制和研发,成功地利用了这些废坯、废泥作为主要原料生产仿古砖。这无疑是一条变废为宝、降低成本的好途径。

仿古砖颜色古朴,多为石面状、毛边,对吸水率和尺寸的稳定性要求不高。该公司废坯、废泥的来源稳定,通过多次抽样检测及分析,废坯及废泥化学组成和瓷质砖料相近,根据废坯、废泥的化学组成及试烧结果,结合仿古砖的性能要求,确定废坯和废泥均可用作仿古砖坯料的配方。

将废坯、废泥通过干燥、破碎过筛加工后用作仿古砖的坯料,无原材料费用,粉料制造费用极低。结合废坯、废泥的化学成份及特性,还可开发、生产风格不同的艺术砖。既环保又降低陶瓷产品成本。

3.2 用来生产多孔陶瓷^[5]

我国一些研究者经过多年的努力,研制出一种利用陶瓷厂废料生产多孔陶瓷的工艺方法。该方法采用一般陶瓷厂内的固体废弃物,按形态可分为废料、废泥、废瓷、废渣、沉渣和粉尘等。首先将固体废弃物加工成一定目数的粉料备用,粉料颗粒大小见表1。

将各种原料称量并混合均匀后,装入不锈钢模具中,放入电炉内烧制,烧成温度曲线如图1所示。配料中以土粉作填充料,瓷粉作骨料,粉煤灰和釉粉作发泡基础料,另有发泡剂煤

表1 废弃物粉末颗粒大小
Table1 The size of waste powder

土粉	瓷粉	釉粉	煤灰粉	煤粉
20-40目	12-20目	>180目	180目	>180目

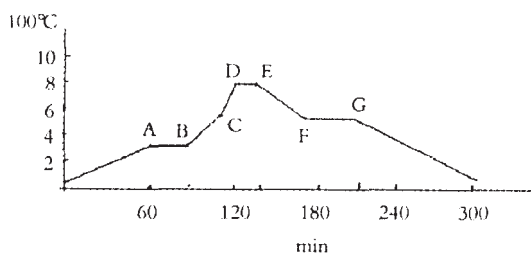


图1 多孔陶瓷烧成温度曲线

Fig.1 The curve of porous ceramic sintering

粉和助泡剂硼酸、硝酸钠等。配料时,先将发泡基础料、发泡剂和助泡剂混和均匀,并过100目筛三遍,然后加入填充剂和骨料混匀后平摊于不锈钢模内,置于电炉内烧制。

该方法所研制的多孔陶瓷容重低,强度高,适合于新型墙体材料,亦可用于制造广场透水砖。利于建陶厂固体废弃物生产多孔陶瓷,不需增添设备,废料利用率高,经济效益高,社会效益好。

3.3 用于制备水泥

将陶瓷废料作为廉价原料用于水泥生产^[6-8],实现陶瓷水泥两大工业的有机结合,无疑会产生很大的社会效益和经济效益。既能大量处理陶瓷废料,又可以为水泥工业生产提供一种新的原材料。

陶瓷废料具有较好的易磨性,在显微镜下观察,颗粒多呈不规则鳞片状,对掺陶瓷废料的水泥筛余物进行观察,发现存在少量较大块的片状陶瓷。为了改变这种情况,可以对入磨陶瓷废料进行和控制;处理包括对陶瓷废料的粗破,然后用加有少量表面活性剂的溶液进行冲洗。一方面去除陶瓷废料表面杂质,另一方面增加其断口的易磨性,然后用破碎机进行细破。要求破后入磨粒径<20mm,这样粉磨后的水泥筛余物中几乎看不见明显的陶瓷片状物。掺入陶瓷废料不会影响粉磨效果,相反会在一定程度上使水泥比表面积有所提高。随着掺量的增加,水泥的强度有所降低,需水量变大,凝结时间变长,但是只要选择合适的配比,完全可以生产较高强度等级的普通硅酸盐水泥。由于陶瓷废料以硅酸盐矿物为主,具有一定的活性,在使用前只要处理得当,完全可以作为水泥混合材大量应用于水泥工业生产中,生产合格的较高强度水泥。在使用中应根据熟料的性能选择合适的配比,注意控制需水量和凝结时间,以获得良好的使用性能。

3.4 用于开发固体混凝土材料

固体废弃物混凝土材料(简称SWC)是以固体废弃物为主要原料,具有普通混凝土性能的一种环保材料,它可以用于制造建筑墙材,也可以用于各种道路和其它建筑工程的地面铺贴材料。已有报道上海、天津等城市利用建筑垃圾制备SWC材料,用于道路砖的生产;而香港以生活垃圾为原料制造SWC环保砖。以陶瓷废料为原料的SWC的生产在国内目前初见报道,我国一些研究者在参考大量粉煤灰和其它工业废渣的利用之后,通过试验研究表明,以陶瓷废料为主要原料,辅以水泥和高强粘剂制备的SWC材料性能符合标准要求

的免烧型广场道路砖^[9]。一般选用425以上普通水泥或硅酸盐水泥和有机粘剂;粗骨料的粒径在5-15mm之间,细骨料的粒径在1-5mm之间。由于陶瓷废料在破碎过程中产生大量的粉末,为减少污染,这些粉末直接充当SWC的添加物。经检测,破碎后的废砖,其松散堆积密度基本符合建筑用集料的标准,破碎后的颗粒级配用砂调整。其他原料包括富士百吨(一种专门用于固体粉末的高效粘剂)、无机色料和减水剂等。然后按照一般混凝土的配合比设计,将原材料按一定的配合比例混合,工艺流程见图2。

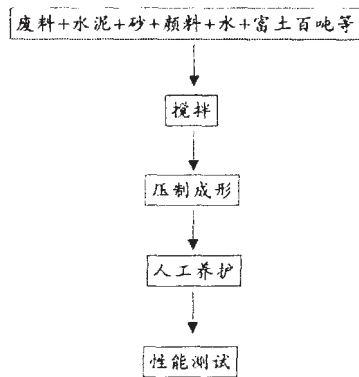


图2 SWC制备工艺流程

Fig.2 The technical flow of SWC preparation

利用陶瓷厂废料制成的SWC材料生产免烧型道路广场砖,技术上是可行的。经过反复试验,其性能指标符合国标优等品要求。它不仅处理了陶瓷厂的废料,而且节约资源,符合国家环保的要求,是一种有发展前途的绿色建材产品。

3.5 用于阻尼减振材料

在压电陶瓷的生产过程中,极化和测量等工序都会出现许多废品,国内外生产厂家至今没有找到处理这些废品的有效方法。对于处理在压电陶瓷的生产过程中极化和测量等工序出现的废品这一世界性的难题,梁瑞林首先根据自己提出的新的阻尼减振机理,将压电陶瓷废料应用于阻尼减振沥青,取得成功。随后再次将这种废料用于氯化丁基橡胶阻尼减振材料,并选取了不同的测试方法,也照样取得了良好的效果^[10-11]。这就为压电陶瓷废料回收后,分别利用于不同应用方向的多种高分子基材的阻尼材料,展现了更为广阔的前景。

传统的沥青阻尼减振材料的阻尼减振机理是,利用原子、分子、分子链间的振动滞后效应和蠕变效应,产生相对位移与摩擦,将振动的机械能转变为热能,耗散出去。转变为热能的效率越高,阻尼减振效果越好。要想产生足够大的位移和摩擦,原子、分子、分子链就需要有足够大的振动幅度。然而,保持较大的振动幅度,反倒说明材料的阻尼减振效果不好。这对于传统的阻尼减振方法来说,是一个难于逾越的极限。

在阻尼减振材料中添加一些压电陶瓷废料可以解决这一难题。阻尼沥青采用铺筑路面的沥青和乙炔碳黑以及铅钛酸铅压电陶瓷的粉体为原材料。先将沥青加热熔融后,加入碳黑并搅拌均匀,然后再加入压电陶瓷粉体并搅拌均匀,再浇铸成形。实验证明,在沥青材料中掺杂压电陶瓷粉体和碳黑的方法是一种可以提高沥青阻尼减振性能的新方法。

当把压电陶瓷废料掺加在氯化丁基橡胶中时,根据梁瑞林所提出的新的阻尼减振机理,氯化丁基橡胶将在保留原有的阻尼减振功能的基础上,又将电子学领域中的压电效应、焦耳定律,应用于阻尼减振过程,使得另有一部分振动的机械能通过压电陶瓷变为电能,并由乙炔碳黑组成的微电路变为焦

耳热,而创立的新的阻尼减振机理。在这种新的阻尼减振机理中,由振动机械能转变为耗散热能的阻尼减振过程,具备了两条独立的转变为热能的渠道,因而有可能产生更好的阻尼效果。

3.6 回收重金属^[12-14]

目前全球陶瓷电容器的年产量为1400~1500亿只,其中多层陶瓷电容器产量占70%左右,在其生产和使用过程中也产生大量的废品。多层陶瓷电容器一般为20~30层,由钛酸钡、钛酸铅及铅、钛、镁、铋等金属氧化物及银、钡内电极浆料和端电极组成,一般金属含量<8%。众所周知,我国贵金属矿产资源品位低,储量少,每年都需要耗用大量外汇进口贵金属原料,以满足国民经济建设的需要。从各种贵金属废料中回收贵金属日益受到人们的关注。因而从该废料中回收银、钡具有重要意义。

目前从一般电子废料中回收银、钡的方法主要有高温熔炼法和化学法。但是多层陶瓷电容器废料不同于一般电子废料,这些方法不能用来回收银、钡这些金属。它使用的方法是:首先将多种废料的混合物,经球磨至200目。于反应釜中加入一定浓度 KNO_3 ,开动搅拌,缓慢加入磨细物料,待加完物料后,通入蒸汽加热至80℃,维持此温度2h,反应结束后,将反应物放入贮槽中冷却,冷却后用板框压滤机过滤,滤液放入塑料槽中待回收银、钡。滤渣用水洗涤至无钡后,洗水放入另一塑料槽中待回收。

在银富集滤液中,加入工业盐酸沉淀银,过滤后,用热稀盐酸溶液反复洗涤氯化银中杂质。洗净的氯化银经烘干,在石墨坩埚中按一定配比混匀,配入 KNO_3 1100℃下熔炼得粗银锭,粗银锭并入银电解工段可获得电解银粉,回收率可达88%。

盐酸沉淀银后的滤液中含大量的贱金属 TiO^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 等,不能直接浓缩富集钡。首先用工业浓硫酸沉淀钡,静置、过滤。滤液浓缩至粘稠状,驱除游离的硝酸,然后稀释,用一定浓度的NaOH调整溶液至pH值为0.5,在室温下用铁粉还原钡得钡黑。还原过程中始终保持溶液为弱酸性,有利于过滤。用盐酸溶解钡黑中过量的铁粉,用工业盐酸沉淀银,过滤,氯化银并入银的富集回收。洗水酸度低,不需要调整pH,在搅拌下直接向洗水中加入黄药溶液沉淀钡,快速过滤。钡沉淀率99%,600℃下煅烧分解黄原酸钡,通氢气还原得到粗钡。然后将得到的钡黑和粗钡合并用王水溶解,浓缩驱硝。用氨水络合盐酸沉淀精制钡,钡的回收率可达95%。

3.7 用来生产卫生陶瓷

我国的卫生陶瓷企业规模大,数量众多,随着改革开放的深入,产量增长迅猛,这在很大程度上带动了我国经济的迅速发展,但是由于技术和设备上的落后,造成大量的陶瓷废品和废料。我国的广东潮州地区是中国最大的工艺陶瓷生产和出口基地之一,近几年卫生陶瓷的生产也有了迅速发展,每年的产量超过1000万件。陶瓷业的发展给当地带来了可观的经济效益,但同时也造成资源的过渡开采,大量陶瓷废品随地弃置,从而造成严重的环境污染问题。据初步统计,目前潮州仅卫生陶瓷企业生产的工业垃圾每年便达5万吨以上,历年积

存的陶瓷垃圾则不低于30万吨。陶瓷废料的污染问题引起了社会各界的广泛关注,为了解决这个困扰陶瓷业多年的环境污染问题,广东省枫溪陶瓷研究所开展了废瓷回收利用的专门研究,成功地完成了利用陶瓷废料生产瓷泥,再把瓷泥制成产品的试验,其废瓷利用率可达30-40%。据专家介绍,用废瓷回收处理后生产的瓷泥,在稳定性、温度和硬度方面要比一般的瓷泥更好。该项技术顺利实施后,每年将有一半的陶瓷废料得到有效处理,从而实现陶瓷废料的减量化、资源化、无害化,促进陶瓷产业的可持续发展。

3.8 用来生产陶粒

近年来国内外开始了利用工业废料生产陶粒的研究,由于陶瓷容重小、内部多孔,形态、成分较均一,具有一定的强度和坚固性,因而具有质轻、耐腐蚀、抗冻、抗震和良好的隔热性、保温、隔热、隔音、防潮等功能特点,可以广泛应用于建筑、化工、石油等部门。在建筑方面,可以作为轻骨料制备混凝土和墙体保温板,也可以作为填料填在空心墙或窑的衬层中隔热保温。如佛山陶瓷研究所与华南理工大学合作,利用废料研制的陶粒用来生产地铁吸音材料,利用陶瓷厂的废料做成的轻质陶粒为主要原料,辅以造孔剂和防水剂,采用一般的成型方法研制成一种新型多孔地铁吸音材料。通过性能测试分析,该吸音材料,吸音频率范围广,吸音效果明显。

3.9 其他利用

对于在瓷砖生产过程中产生的大量废瓷砖,可将其加工成一定细度的粒子用作釉用粒子,用于改变瓷砖釉面的花色品种,既降低了原材料成本,又减少因废瓷砖带来的污染;可以用作瓷质地砖的防滑材料:先将不同颜色的废瓷砖进行均匀混合,再破碎、过筛,控制在一定粒度,过筛后的粒子再均混一次,确保粒子呈色、粒度稳定。经过多次实验发现,粉料中加入瓷砖粒子,能明显改善防滑效果,产品综合性能好。

4 结束语

21世纪是环保的世纪,随着我国可持续发展战略的实施,对环境保护提出了更高的要求。降低环境污染和对陶瓷废料综合再生利用是环保工业的两个主要发展方向。我国做为世界上最大的陶瓷生产国,如果将陶瓷废料充分利用起来,不但可以解决巨大的环境危机,而且可实现社会和经济可持续发展,从这个意义上讲我国陶瓷资源的循环再利用具有重大的社会效益和经济效益。

参考文献

- 1 俞康泰.陶瓷废料的再循环与环境材料学.佛山陶瓷,2003(9):36- 37
- 2 蔡祖光.陶瓷工业废料废渣的处理.佛山陶瓷,2002(3):11- 12
- 3 刘志国.工业废料用于瓷砖坯料.佛山陶瓷,2003(5):33- 34
- 4 李玉峰.陶瓷厂废料的开发和利用.佛山陶瓷,2003(3):16- 18
- 5 韩复兴.陶瓷厂废料生产多孔陶瓷的研究.陶瓷研究,2002(1):24- 27
- 6 谭发才.残渣废料制水泥.实用技术,1995(5):35
- 7 于利刚等.利用陶瓷废料作水泥混合材的试验研究.水泥,2004(10): 10- 11
- 8 Nuran Ay.The use of waste ceramic tile in cement Production.Cement and Concrete Research,31 (2001) 163
- 9 万冬梅等.利用陶瓷废料开发固体混凝土材料的研究.佛山陶瓷, 2001(10):4- 6
- 10 梁瑞林等.压电陶瓷废料对氯化丁基橡胶阻尼减振材料的影响.再生资源研究,2004(4):23- 24
- 11 梁瑞林等.压电陶瓷废料在阻尼减振材料中的应用.再生资源研究, 2004(2):37- 38
- 12 贺小塘等.多层陶瓷电容器废料中回收银、钯工艺的研究.稀有金属,1998(1):26- 28
- 13 张静等.从电子陶瓷含银废料中提取硝酸银.环境工程,1996(4): 42- 45
- 14 胡玻等.液-液萃取法从废钛酸钡废料中回收钡.湿法冶金,1994 (3):58- 64

THE CURRENT SITUATION IN COMPREHENSIVE UTILIZATION OF CERAMIC WASTE

Hou Laiguang Zeng Lingke

(South China University of Technology, Guangzhou 510640)

ABSTRACT The increasing ceramic waste not only affected city environment but also limited the development of economy and ceramic industries. In this paper, the main source of ceramic waste and its varieties were analyzed, and the comprehensive utilization of ceramic waste at home and abroad was discussed.

KEYWORDS ceramic waste, environmental protection, comprehensive utilization

Received date:Dec.12,2004

About the author:Hou Laiguang,male,Master