

## Поризованная керамика на основе гидролизного лигнина

*Е.Е. Ибе, А.Ю. Чекалова, Г.Н. Шibaева*

*Хакасский технический институт – филиал ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Россия, Абакан*

**Аннотация:** Технический гидролизный лигнин представляет собой отход гидролизного производства, т.е. остаток древесины, прошедшей термохимическую обработку. Лигнин образуется при пропускании горячего 180–185 °С раствора серной кислоты через слой измельченной древесины (опилки, дробленка, щепа) под давлением до 0,14 МПа. Лигнин представляет особый интерес в производстве строительных материалов, поскольку является уникальным по химическому составу и физическим свойствам. При этом использование лигнина в настоящее время позволит снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, поскольку отвалы данного отхода занимают большие площади, нанося вред экологии городов.

Целью работы является исследование возможности получения эффективных керамических изделий на основе технического лигнина Усть-Абаканского гидролизного завода для наружных ограждающих конструкций.

В статье приведены результаты определения оптимального процента содержания выгорающей добавки при производстве поризованной керамики, а также приведены зависимости изменения физико-механических свойств от содержания и состава добавки. Доказано, что наилучшими показателями характеризуются составы с содержанием в добавке лигнина и опилок 1:1.

Авторами исследованы усадочные деформации при обжиге и сушке керамики. Показано, что при использовании гидролизного лигнина Усть-Абаканского завода не происходит разрыхления образцов при спекании.

**Ключевые слова:** отходы, утилизация, гидролизный лигнин, керамические изделия, опилки, пористость, усадка, плотность, водопоглощение.

## ВВЕДЕНИЕ

Накопление отходов - одна из основных современных экологических проблем, которая несет в себе опасность для здоровья людей и окружающей среды в целом. Все субъекты РФ делятся на различные группы по степени загрязнения промышленными и бытовым отходами. Многие захоронения и отвалы отходов представляют собой результат многолетней деятельности промышленных предприятий.

В Республике Хакасия с 1950 г. был запущен гидролизный завод по производству технического спирта, результатом деятельности которого

является накопление огромного количества отходов технического лигнина на территории Усть-Абаканского района – более 500 тыс. м<sup>3</sup>. Лигнин складировался на полигоне с момента запуска гидролизного завода с начала 1950 до 1998 года.

На данный момент гидролизный завод не эксплуатируется уже более 20 лет, однако полигон с лигнином сохранился. Периодически на площадке возникают очаги самовозгорания, при этом фоновое загрязнение от источников возгорания распространяется на ближайшую жилую застройку в связи с характерной розой ветров.

Технический гидролизный лигнин, получаемый на заводах, как правило, сильно загрязнен различными примесями, что значительно затрудняет его переработку и использование. Технические лигнины обычно утилизируются весьма нерационально - сжиганием или захоронением [1, 2].

Гидролизный лигнин несомненно наносит экологический вред, но в то же время имеет и полезные свойства, такие, как низкая плотность, низкая теплопроводность, является биологически и химически инертным соединением, не набухает в воде [3,4]. Лигнин обладает пористой структурой (радиус пор достигает от 30 до 200 А), имеет небольшую объемную массу в сухом состоянии (190–220 кг/м<sup>3</sup>).

На данный момент накоплен значительный опыт по применению гидролизного лигнина в различных отраслях народного хозяйства. К наиболее крупнотоннажным областям использования лигнинов относятся строительная индустрия, горнодобывающая и нефтедобывающая промышленности, водообработка [5–8].

Благодаря своей структуре, гидролизный лигнин может быть использован в дорожном строительстве в качестве наполнителя асфальтовых бетонов, поскольку в данном случае он работает как минеральный порошок,

при этом упрочняет структуру. Асфальтовый бетон, наполненный лигнином, по основным показателям не уступает бетону, наполненному известняковым порошком [5].

Авторы [3, 6] отмечают, что при добавлении лигнина, как наполнителя в шпатлевочные массы, появляется возможность управлять процессами структурообразования и улучшить их физико-механические свойства.

Анализ литературы показал, что лигнин можно также успешно применять в производстве керамического кирпича в качестве выгорающей добавки, зольность которой обычно до 3 %. Для обеспечения кондиционной механической прочности строительного кирпича лигнин следует вводить в формовочную шихту в количестве, не превышающем 15–25 % ее объема [7, 8].

В настоящее время сложилась определенная тенденция к исследованию различных отходов в качестве выгорающих добавок при производстве керамики [9].

Если сравнить различные выгорающие добавки по эффективности порообразования (сланцы, бурый уголь, опилки, полистирол) [9–11], то можно отметить основные недостатки:

- многозольные добавки полностью не сгорают из-за трудного доступа воздуха в заполненные золой поры кирпича;
- при использовании опилок в кирпиче образуются крупные незамкнутые поры, повышающие водопоглощение материала;
- химико-минералогический состав добавок влияет на спекаемость глиняных черепков и формирование свойств.

Известно, что Ленинградский завод № 1 с 1949 широко применяет лигнин в производстве кирпича как выгорающую добавку, что позволило заводу значительно снизить себестоимость продукции. Опыт работы ряда

кирпичных заводов позволяет считать лигнин эффективной выгорающей добавкой.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования влияния лигнина на свойства поризованной керамики были приготовлены 6 составов, которые представлены в табл. № 1.

Таблица №1

Состав сырьевой смеси

	<b>№1</b>	<b>№2</b>	<b>№3</b>	<b>№4</b>	<b>№5</b>	<b>№6</b>
<b>Глина</b>	90 %	80 %	80 %	80 %	80 %	80 %
<b>Лигнин</b>	10 %	20 %	10 %	-	5 %	15 %
<b>Опилки</b>	-	-	10 %	20 %	15 %	5 %

Увлажнение производилось до формовочной влажности 10 %.

Изготовление образцов из формовочной смеси производилось методом полусухого прессования. Рабочее давление на образец составило 15 МПа.

Образцы обжигались в лабораторной электропечи при температуре 1000 °С после предварительной сушки. Испытания образцов на воздушную и огневую усадку и водопоглощение по массе проводили согласно требованиям ГОСТ 21216 и ГОСТ 2409.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Первоначально по результатам испытаний образцов определены значения плотности и теплопроводности образцов в зависимости от количества вводимых выгорающих добавок и выявлены их оптимальные дозировки. Результаты представлены в табл. № 2.

Таблица № 2

Плотность и коэффициент теплопроводности образцов

№ состава	1	2	3	4	5	6
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1410	1147	1019	732	940	1043
$\lambda$ , Вт/м <sup>°С</sup>	0,62	0,48	0,42	0,27	0,38	0,43

Плотность и пористость керамических изделий зависит от их химико-минералогического состава, способа формования и степени обжига. Большую плотность имеют изделия, получаемые методом полусухого прессования в связи с малым количеством воды.

Увеличение вводимых в состав сырьевых смесей древесных опилок в количестве от 0 до 20 % снижает среднюю плотность керамического черепка с 1410 до 732 кг/м<sup>3</sup>, теплопроводность при этом снижается с 0,62 до 0,27 Вт/м<sup>°С</sup>.

Определено, что изделие, в составе которого присутствует 20 % лигнина, имеет плотность 1147 кг/м<sup>3</sup> и теплопроводность 0,62 Вт/м<sup>°С</sup>, относится к малоэффективной керамике.

При равном количестве выгорающих добавок уменьшается средняя плотность изделий, и, следовательно, улучшаются теплофизические свойства. Изделие, состав которого представлен 10% лигнина и 10 % опилок, можно отнести к классу условно-эффективных керамических изделий.

Усадка керамики в процессе сушки и обжига является существенным фактором, в значительной степени влияющим на свойства получаемых изделий. В табл. № 3 представлены результаты измерения усадки образцов на различных технологических этапах.

Таблице № 3

Усадочные

Показатель	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Линейная воздушная усадка, %	6,9	7,5	6,2	5,8	6,7	7,4

<b>Линейная огневая усадка, %</b>	2,5	2,5	2,7	3,5	3,4	2,7
-----------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

По представленным результатам видно, что наличие лигнина в составе комплексной выгорающей добавки позволяет снизить огневую усадку, но при этом несколько повышается воздушная усадка. Это объясняется тем, что при сушке опилки армируют сырьевую массу, снижая деформации. Однако при обжиге в случае наличия крупноразмерных частиц опилок деформации огневой усадки растут. Также можно отметить, что усадочные деформации пропорционально меняются при замене опилок на лигнин в составе добавки.

Многие авторы отмечали, что наличие лигнина в составе выгорающей добавки приводит к плохой спекаемости массы, её разрыхлению и снижению прочности. Однако в результате эксперимента отмечено, что данный эффект появляется в случае использования технологии пластического формования с влажностью свыше 20 %. При этом необходимо отметить, что большими деформациями характеризуются образцы, содержащие большее количество лигнина в составе добавки. Соединение опилок с лигнином позволяет снизить деформации и добиться максимального выгорания.

Результаты определения водопоглощения представлены в табл. № 4.

Таблице № 4

Водопоглощение образцов. %

<b>Показатель</b>	<b>№1</b>	<b>№2</b>	<b>№3</b>	<b>№4</b>	<b>№5</b>	<b>№6</b>
<b>Водопоглощение, %</b>	14,5	19,7	24,2	28	27	21

Согласно нормативным требованиям, водопоглощение керамического кирпича должно быть больше 6 %. При меньшем значении показателя кирпич получается более тяжелым, менее воздухопроницаем и более теплопроводен, имеет плохую адгезию к раствору. Из представленных

результатов видно, что водопоглощение образцов составляет от 14,5 % до 28 %. При таком показателе водопоглощения керамические изделия для наружных стен можно использовать только при наличии наружной отделки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании представленных выше результатов можно сделать следующие выводы:

1. Используя гидролизный лигнин как компонент выгорающей добавки, можно получить эффективную керамику с низким коэффициентом теплопроводности.

2. Оптимальное процентное соотношение лигнина и опилок составляет 50/50 при общем содержании добавки не более 20 %.

3. Лигнин Усть-Абаканского гидролизного завода при производстве эффективной керамики не приводит к разрыхлению образцов при обжиге, что отмечено для лигнинов других заводов.

4. Оптимальный состав сырьевой смеси с добавкой лигнина и опилок в соотношении 1:1 можно использовать для наружных стен зданий с обязательной фасадной отделкой.

## Литература

1. Одарюк В. А., Тронин С. Я., Сканцев В. И. Проблемы утилизации отходов производства и потребления // Технологии гражданской безопасности. 2012. Т. 9. №. 3. С. 72–79.

2. Дейнеко И. П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья. 2012. №. 1. С. 5–20.

3. Шибеева Г. Н. Лигнополимерсиликатные строительные материалы. Абакан: Хакасское книжное издательство, 2010. – 148 с.

4. Цветков М. В., Салганский Е. А. Лигнин: направления использования и способы утилизации (обзор) // Журнал прикладной химии. – 2018. Т. 91. №. 7. С. 988-997.
5. Киселёв В. П. и др. Лигнинсодержащие полимеры в асфальтобетонных смесях // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2013. №. 7. С. 61–68.
6. Беловежец Л. А., Волчатова И.В., Медведева С.А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Химия растительного сырья. 2010. №2. URL: [cyberleninka.ru/article/n/perspektivnyue-sposoby-pererabotki-vtorichnogo-lignotsellyuloznogo-syrya](http://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnyue-sposoby-pererabotki-vtorichnogo-lignotsellyuloznogo-syrya)
7. Береговой В. А., Егунов Д. А., Сорокин Д. С. Строительные материалы и вяжущие вещества на основе гидролизного лигнина // Региональная архитектура и строительство. 2017. №. 3. С. 75-79.
8. Муртазина С. А. Современные технологии производства и разновидности керамических изделий // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. №. 13. С. 135–137.
9. Eliche-Quesada D. et al. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks //Applied Clay Science. 2011. Т. 52. №. 3. С. 270-276.
10. Cultrone G. et al. Sawdust recycling in the production of lightweight bricks: How the amount of additive and the firing temperature influence the physical properties of the bricks //Construction and Building Materials. 2020. Т. 235. p. 117436.
11. Perovskaya K. et al. Polymer waste as a combustible additive for wall ceramics production //E3S Web of Conferences. EDP Sciences, 2019. Т. 91. p. 04007.



## References

1. Odaryuk V. A., Tronin S. YA., Skancev V. I. Tekhnologii grazhdanskoj bezopasnosti. 2012. Vol. 9. №. 3. pp. 72–79.
2. Dejneko I. P. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2012. №. 1. pp. 5–20.
3. SHibaeva G. N. Lignopolimersilikatnye stroitel'nye materialy. [Lignopolymersilicate building materials]. Abakan: Hakasskoe knizhnoe izdatel'stvo, 2010. 148 p.
4. Cvetkov M. V., Salganskij E. A. ZHurnal prikladnoj himii. 2018. Vol. 91. №. 7. pp. 988-997.
5. Kiselyov V. P. i dr. Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2013. №. 7. pp. 61–68.
6. Belovezhec L. A., Volchatova I.V., Medvedeva S.A. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2010. №2. URL: [cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-sposoby-pererabotki-vtorichnogo-lignotsellyuloznogo-syr'ya](http://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-sposoby-pererabotki-vtorichnogo-lignotsellyuloznogo-syr'ya)
7. Beregovoj V. A., Egunov D. A., Sorokin D. S. Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo. 2017. №. 3. pp. 75-79.
8. Murtazina S. A. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2015. Vol. 18. №. 13. pp. 135–137.
9. Eliche-Quesada D. et al. Applied Clay Science. 2011. T. 52. № 3. pp. 270-276.
10. Cultrone G. et al. Construction and Building Materials. 2020. T. 235. p. 117436.
11. Perovskaya K. et al. E3S Web of Conferences. EDP Sciences, 2019. T. 91. p. 04007.