1

ПРОИЗВОДСТВО КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Мария Александровна Вартанян
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», кандидат технических наук

Александр Иванович Захаров
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», доктор технических наук

Александр Юрьевич Санжаровский
Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», кандидат технических наук

ВВЕДЕНИЕ

Керамика в истории человечества всегда играла важную роль, начиная с эпохи каменного века (неолита) керамические материалы широко использовались в качестве предметов ритуала, сосудов для приготовления и хранения пищи. Позднее керамика стала использоваться и при строительстве.

Керамические изделия составляют большую часть исторического наследия древних народов, дают наглядное представление о жизни цивилизаций. Их технологическое совершенство (форма, декор и сам материал) позволяет оценить степень развития общества. Активное применение керамики большинством из известных нам древних народов объясняется следующими основными причинами: распространенностью глин как сырья для производства большинства керамических изделий, относительной простотой их производства (достаточно обжига в костре или дровяной печи) и высокой стойкостью керамики к огню, агрессивным средам и биологическим субстанциям.

Технология керамики заключается в производстве изделий из порошков неметаллических и неорганических соединений путем закрепления формы, полученной различными способами формования, высокотемпературным обжигом. Для значительной части керамических изделий максимальная температура обжига составляет 900–1400° С. После обжига изделие отличается прочностью и твердостью.

Из-за весьма широкой области применения невозможно охарактеризовать производство керамики в рамках одной отрасли. Наиболее широко керамика применяется в строительстве, огнеупорной промышленности и для производства хозяйственно-бытовых изделий. Другие многочисленные производства керамических материалов можно отнести к производству технической керамики различного назначения.

Далее мы будем классифицировать виды и производства керамики по областям ее применения на:

– хозяйственно-бытовую;
– строительную;
– огнеупорную;
– техническую.

На рисунке 1 представлена общая классификация керамических материалов по областям применения.

Рис. 1. Классификация керамических материалов по областям применения

Наиболее массовым является производство керамических строительных изделий, поэтому в настоящей статье отдельно рассматривается производство наиболее распространенных видов строительной керамики, таких как кирпич, керамическая плитка и санитарно-технические изделия. Эти изделия составляют значительную часть стройматериалов, используемых в жилищном и промышленном строительстве для несущих конструкций (кирпич и строительный камень), облицовки фасадов (лицевой кирпич, фасадная керамическая плитка) и оснащения интерьеров помещений (плитка для внутренней облицовки стен, плитка для пола, санитарно-технические керамические изделия).

Производство керамических изделий строительного назначения основано на использовании главным образом местного сырья, прежде всего глин, и распространено повсеместно. Несмотря на спады, связанные с финансовыми кризисами, производства не только сохраняют свой потенциал, но и развиваются.

В статье описаны история, современное состояние и перспективы развития технологии керамической посуды, которая является товаром повседневного спроса. Технология хозяйственно-бытовых изделий имеет тысячелетнюю историю, но не потеряла своей актуальности по сей день.

Отдельное внимание уделено огнеупорам, которые во многом определяют развитие черной и цветной металлургии, а также играют большую роль в печах для производства керамики, стекла, цемента, тепловых агрегатах химической промышленности и энергетики.

Технологию технической керамики из всех подотраслей производства керамики отличает наибольшая наукоемкость, использование дорогостоящего синтезированного сырья и специального оборудования.

В мировой практике выделяют девять основных подотраслей производства изделий из керамики:

– кирпич и черепица;
– керамическая плитка (облицовочная и для полов);
– дренажные керамические трубы;
– санитарно-технические изделия;
– посуда и художественные изделия;
– абразивы;
– огнеупоры;
– керамика специального назначения (так называемая техническая керамика);
– пигменты и глазури.

Эти подотрасли охватывают производство строительных материалов, товаров народного потребления, материалов для использования при высоких температурах, в автомобилестроении, энергетике, авиации и космонавтике, в горнодобывающей, оборонной, медицинской промышленности, для охраны окружающей среды и пр. (рис. 2).

Рис. 2. Продукция из керамических материалов в различных областях применения

В Российской Федерации наибольшее развитие получили следующие основные подотрасли производства керамических изделий/материалов:

– керамический кирпич;
– керамическая плитка (напольная и стеновая);
– санитарно-технические изделия;
– посуда и декоративные изделия (хозяйственно-бытовая керамика);
– огнеупоры;
– техническая керамика.

На рисунке 3 представлена карта расположения наиболее крупных производств керамических изделий по различным видам материалов в современной России. Необходимо отметить, что средние и мелкие производства разного вида керамического кирпича, хозяйственно-бытовых изделий и пр. имеются во всех без исключения регионах страны, однако расположение крупных производств приближено к рынкам сбыта. Очевидно, что с возрастанием роли Дальнего Востока и северных территорий в жизни страны в этих областях в скором времени появятся более крупные заводы.

Кирпич

Современные производства керамических изделий распределены по разным отраслям промышленности. Наиболее массовое и консолидированное производство керамики — производство строительной керамики, прежде всего керамического кирпича. В России насчитывается несколько сотен предприятий, выпускающих керамический кирпич.

Помимо рядового кирпича нормального (1НФ — 250 × 120 × 65 мм) формата, полнотелого или пустотелого, с повышенными теплоизоляционными свойствами, все больше предприятий выпускают пустотелые строительные блоки значительных форматов. На ряде предприятий налажен выпуск строительных керамических блоков с размещенной внутри них минеральной изоляцией, что значительно уменьшает теплопроводность кладки.

Отдельным сегментом в производстве керамического кирпича можно представить выпуск клинкерного кирпича, полнотелого, повышенной плотности и прочности. В последнее время этот сегмент активно развивается из-за повышения спроса на качественный лицевой кирпич с высокими декоративными свойствами и дефицитностью подобной продукции отечественного производства.

Данная подотрасль представлена десятком ведущих предприятий значительной производительности (от 100 до 240 млн шт. условного кирпича в год), еще десяток производств имеет производительность от 40 до 100 млн шт. в год), остальные, более мелкие предприятия выпускают от 10 до 40 млн шт. в год.

Крупнейшими производителями кирпича на территории Российской Федерации являются:

– предприятия группы ЛСР (совокупный годовой выпуск до 450 млн шт. условного кирпича);
– предприятия группы «Винербергер Кирпич» (совокупный годовой выпуск до 450 млн шт. условного кирпича).

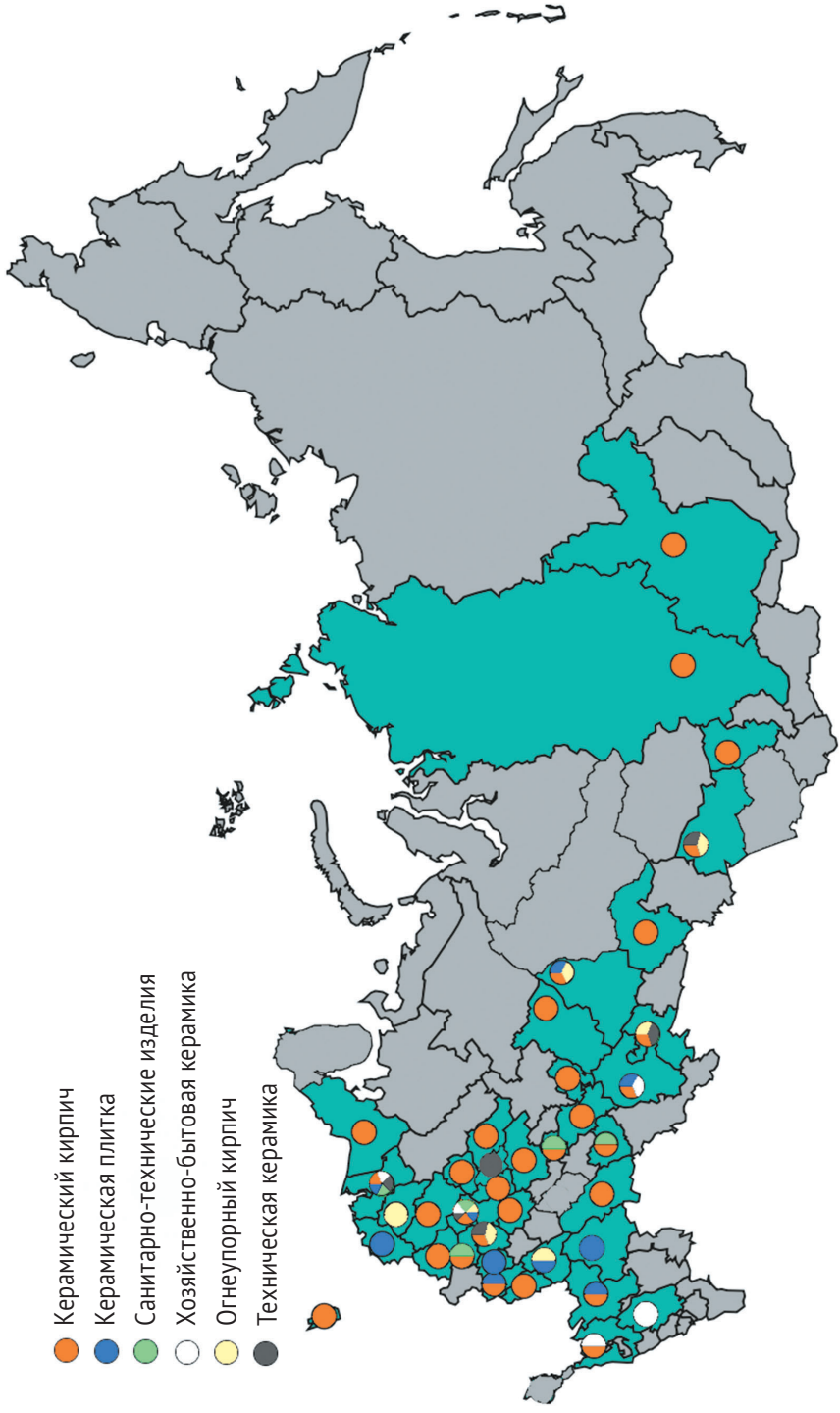


Рис. 3. Карта-схема расположения ведущих предприятий по выпуску керамики в Российской Федерации

К числу крупнейших заводов по выпуску кирпича в Российской Федерации относятся также предприятия группы BRAER (до 140 млн шт.), «Голицынский керамический завод» (до 120 млн шт.), заводы «Керма», ОСМиБТ, MSTERA и некоторые другие, выпускающие около 100 млн шт. условного кирпича в год.

Техническое перевооружение в последние 20 лет прошло в основном на крупных заводах и почти не затронуло мелкие предприятия. Значительную негативную роль сыграл кризис 2008 г., сильно ослабивший строительство и, соответственно, производство строительных материалов.

Современный завод по выпуску кирпича представляет собой предприятие, базирующееся рядом с источником основного сырья (глиняным карьером), с развитой транспортной и энергетической инфраструктурой и высоким уровнем автоматизации производственных процессов. Предприятие обычно включает в себя открытую площадку для хранения запаса глины, закрытый склад сырьевых компонентов, участок переработки сырья, шихтозапасник, линию формования, участок сушки и обжига, участок сортировки готовой продукции и склад.

Основными агрегатами, работающими на производстве кирпича, являются дробилки различной конструкции (в основном валковые), экструдеры, туннельные или камерные сушила, туннельные печи. В качестве источников энергии для сушки и обжига используют магистральный природный газ, механическое оборудование работает на электроэнергии. Доля воды, используемой в производстве, невелика. Вода используется в основном для увлажнения массы до формовочной влажности (16–20 %).

Керамическая плитка

Производством керамической плитки в России занимаются более двух десятков предприятий, выпускающих от 2 до 10 млн м^2 и характеризующихся высоким уровнем автоматизации, а также некоторые более мелкие предприятия. Выпускается плитка различных форматов в основном двух видов — плитка для внутренней облицовки стен и для полов. В выпускаемом ассортименте постоянно растет сегмент универсальной керамогранитной плитки, которая используется как для облицовки стен и пола зданий, так и для облицовки фасада. Прежде всего керамогранитная плитка используется для полов.

Среди крупнейших производителей керамической плитки и керамогранита на территории Российской Федерации (10 млн м^2 и более) — иностранные компании Kerama Marazzi (Италия), Cersanit (Польша), Gruppo Concorde (Италия); российские производители UNITILE (более 20 млн м^2), Estima Ceramica (более 14 млн м^2), «Завод керамических изделий» (Уралкерамика) (8,5 млн м^2), «Евро-Керамика», «Кировская керамика» (4,5 млн м^2), «НЕФРИТ-КЕРАМИКА» и др.

Современный завод по выпуску керамической плитки представляет собой предприятие с развитой транспортной и энергетической инфраструктурой и высоким уровнем автоматизации производственных процессов. Предприятие обычно имеет закрытый склад сырьевых компонентов, участок переработки сырья, участок получения пресс-порошка, автоматизированную линию,

включающую в себя участки формования, сушки, глазурования, обжига и сортировки, участок приготовления глазури и средств декорирования, склад. В производствах плитки для внутренней облицовки стен в состав предприятия входит участок третьего обжига, на котором выпускаются декоративные элементы — бордюры и вставки.

Основными агрегатами, работающими на производстве керамической плитки, являются шаровые мельницы, пропеллерные и лопастные мешалки, башенные распылительные сушила, автоматизированные линии с гидравлическими прессами, роликовыми сушилами и печами. В качестве источников энергии для сушки и обжига используют магистральный природный газ, механическое оборудование работает на электроэнергии. Доля воды, используемой в производстве, достаточно велика. Вода используется для приготовления массы и глазури (влажность 40–50 %).

Санитарно-технические изделия

Производством санитарно-технических изделий занимаются примерно 15 предприятий, работающих на привозном сырье и приближенных к рынкам сбыта.

Наиболее крупными предприятиями по выпуску санитарно-технических изделий в Российской Федерации, выпускающими до 2 млн изделий в год, являются предприятия, входящие в компанию ROCA GROUP («УграКерам», «Керамика», «САНТЭК», «Рока Сантехника»), «Кировская керамика», «Самарский Стройфарфор». На рынке также присутствуют «Ногинский стройфарфор», «Лобненский завод строительного фарфора», «Завод керамических изделий», «Волгоградский керамический завод» и некоторые другие.

На производствах используют технологию шликерного литья в гипсовые формы, однако эта технология не может обеспечить высокую производительность для толстостенных изделий. Несмотря на это, такой способ формования по-прежнему повсеместно применяется из-за необходимости большей гибкости при смене ассортимента и оправдывает себя при выпуске относительно небольших партий изделий.

Керамические санитарно-технические изделия включают в себя унитазы, писсуары, биде, смывные бачки, умывальные столы, пьедесталы, душевые поддоны и некоторые другие изделия, использующиеся в ванных комнатах. Основной материал — санитарно-технический фарфор, имеющий комплекс свойств, подобных свойствам твердого хозяйственного фарфора, но их достигают при более низкой температуре обжига (1220–1250° С вместо 1380–1420° С).

При производстве сантехники хорошо зарекомендовал себя гораздо более высокопроизводительный по сравнению с традиционным литьем в гипсовые формы способ формования — шликерное литье под давлением в пористые формы из пластика. Сокращение времени цикла формования для санитарно-технических изделий до 15–30 минут вместо нескольких часов и его полная автоматизация при улучшении качества полуфабриката позволяет вывести производство на другой технологический уровень. Основной недостаток

такой технологии формования — дороговизна оборудования и применяемой формовочной оснастки, что требует уделять большое внимание маркетингу производимого ассортимента.

В составе завода по производству керамических санитарно-технических изделий работают: закрытый склад сырьевых компонентов, участок приготовления шликера, участок литья изделий, гипсомодельный участок, участки приготовления и нанесения глазури, участки сушки, обжига, участок лечки (устранения дефектов глазури), участок сортировки, участок оснащения арматурой и склад готовой продукции.

Основное оборудование: шаровые мельницы для тонкого помола сырья, пропеллерные и лопастные мешалки для приготовления шликера, литейные механизированные стенды с гипсовыми формами, автоматы для литья под давлением в пластиковые формы, камерные сушилки, туннельные и камерные газовые печи для обжига.

Хозяйственно-бытовая керамика

Производство хозяйственно-бытовой керамики сосредоточено на более чем 20 предприятиях, выпускающих посуду (из них три крупных). Все предприятия приближены к рынкам сбыта и находятся вблизи крупных населенных пунктов.

Среди крупных производителей посуды — компании «Дулевский фарфор», «Башкирский фарфор», «Императорский фарфоровый завод», «Мануфактуры Гарднеръ в Вербилках», «Кубаньфарфор», «Кисловодский Фарфор — ФЕНИКС», «Гжельский фарфоровый завод», «Объединение Гжель».

Используемые на производствах посуды и сантехники технологии объединяет многокомпонентное, в основном привозное сырье, в состав которого входят 4–6 высококачественных компонентов для производства фарфора. Производства оснащены высокотемпературными газовыми печами.

Производство посуды характеризуется очень широким ассортиментом, в котором большую часть представляют собой полые изделия (чашки, бокалы, чайники и пр.), формуемые способами шликерного литья в гипсовые формы и литьем под давлением в пористые пластиковые формы. Плоскую посуду (тарелки, блюда, блюдца) формуют достаточно производительным способом раскатки пластичной массы на полуавтоматах и автоматизированных линиях. Некоторые блюда формуют способом изостатического формования.

Еще одной особенностью выпуска посуды и сувенирного ассортимента является высокая доля декорированных изделий, что требует значительных затрат дорогостоящих препаратов для декорирования (глазурей, красок и пр.) и проведения многократных обжигов, что значительно удорожает производство. Предприятия по выпуску посуды и сувениров имеют весьма различную производительность — из них первую пятерку составляют предприятия с богатой историей, выпускающие полный и традиционный ассортимент посуды, тогда как остальные представляют собой достаточно мелкие производства, иногда специализирующиеся на изделиях традиционных народных промыслов или на отдельном сегменте посудного или сувенирного ассортимента. Материалы,

из которых производят посуду и сувениры, помимо широко представленного фарфора, — фаянс, майолика и каменная керамика. При выпуске майолики и каменной керамики производства ориентированы в большей степени на местное глинистое сырье, что снижает издержки производства наравне с меньшей температурой обжига (от 950 до 1250° С). Однако свойства посуды из этих материалов уступают свойствам фарфоровой посуды.

При производстве посуды часто используется ручной труд, в особенности в живописном цехе. Обычно в составе завода по производству керамической посуды работают закрытый склад сырьевых компонентов, массозаготовительный участок приготовления пластичной формовочной массы и шликера, участок литья и формовки, участок сушки и обжига, участок декорирующего обжига, участки приготовления и нанесения глазури, живописный цех, гипсомодельный участок, участок сортировки и упаковки, склад готовой продукции.

Основное оборудование данного производства: шаровые мельницы для тонкого помола сырья, пропеллерные и лопастные мешалки для приготовления шликера, фильтр-прессы для обезвоживания шликера, вакуум-мялки для приготовления пластичной массы, литьевые механизированные стенды, полуавтоматы или автоматизированные линии для формования плоской посуды, камерные сушилки, камерные или туннельные газовые печи для обжига.

Огнеупоры

Заводы по выпуску огнеупорных изделий сосредоточены вблизи месторождений огнеупорного сырья (6 наиболее крупных производителей и 20 более мелких), отличаются широким ассортиментом и являются достаточно производительными. Огнеупорная продукция представлена как модульными изделиями простой формы (кирпичи, блоки), так и разнообразными изделиями сложной формы, используемыми в высокотемпературных агрегатах различных отраслей промышленности (металлургии, химической промышленности, производств цемента, керамики, стекла и пр.). Отсюда большое разнообразие составов огнеупоров (шамотные, алюмосиликатные, оксидные, карбидокремниевые и т. д.) и способов формования изделий (прессование порошков, штамповка и экструзия пластичной массы и шликерное литье).

Крупнейшие предприятия по выпуску огнеупоров — «Группа «Магнезит», «Огнеупоры» (г. Богдановичи), «Семилукский огнеупорный завод», «Боровичевский комбинат огнеупоров», «Первоуральский динасовый завод» (ДИНУР).

В составе завода по выпуску огнеупоров работают открытый и закрытый склады сырья, цеха по приготовлению формовочной массы (порошка, шликера), участки формования, сушки, обжига, склад готовой продукции.

Основное используемое оборудование: дробилки, бегуны, мельницы, оборудование для сепарации (сита, сепараторы), разнообразные смесители, формовочное оборудование (прессы, экструдеры), камерные сушилки, туннельные и камерные печи.

Техническая керамика

Производство технической керамики характеризуется многообразием областей применения изделий и, соответственно, составов и технологий. Типовыми примерами технической керамики являются керамические изделия электротехнического назначения — от фарфоровых электроизоляторов до пьезоэлементов. Количество предприятий, занимающихся производством технической керамики, оценить сложно, большинство относится к малым предприятиям. Так, производством электроизоляторов занимаются около 20 заводов.

В числе крупных предприятий, выпускающих техническую керамику: «Гжельский завод Электроизолятор», «Речицкий фарфоровый завод», «Донской завод радиодеталей», «ПОЛИКОР», «Вириал», «Южноуральский завод радиокерамики», ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина, НПП «Исток» им. А. И. Шокина. В этой области работают еще около трех десятков предприятий, в том числе в составе крупных предприятий другого профиля.

Технология технической керамики использует высококачественное сырье (в основном специально синтезированные ультрадисперсные порошки), разнообразные способы переработки, формования и обжига. Изделия характеризуются сложной формой, их изготовление в большинстве своем предполагает специальные способы формования — горячее литье из термопластичных шликеров, пленочное литье, горячее прессование и пр. Обжиг такой керамики проводят при высоких и сверхвысоких температурах — от 1600 до 2000° С и более, в ряде случаев — с применением специальных условий (защитные инертные среды, вакуум, контролируемая газовая среда и пр.). Используемое на предприятиях по выпуску технической керамики оборудование весьма разнообразно и определяется спецификой выпускаемой продукции. Основная технологическая схема производства керамики, включающая подготовку формовочной массы, формование и обжиг, в производствах технической керамики усложняется и включает в себя стадии синтеза исходного сырья, а также послеобжиговую обработку изделий (металлизацию, пайку, механическую обработку и пр.).

ИСТОРИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ ОТРАСЛИ

Благодаря стойкости, соответственно, долговечности, а также прочности и твердости керамика использовалась как строительный материал в виде кирпичей и черепицы для возведения жилых зданий, защитных сооружений и храмов. Таким образом, наиболее древними областями применения керамики стали хозяйственно-бытовая и строительная.

Устойчивость значительной части керамических материалов к высоким температурам была востребована в таких древних технологиях, как выплавка металла и получение стекла. Производство самих керамических изделий также требовало высоких температур, поэтому стены, поды и своды печей выполняли из керамических кирпичей, произведенных из особых сортов глины. Так стало развиваться производство огнеупоров.

С развитием цивилизации относительно простые принципы технологии керамики позволили получать изделия разнообразной формы с уникальными свойствами, определявшимися химическим и фазовым составом материала. Помимо природного глинистого сырья использовали природные и специально синтезированные оксиды, силикаты, а начиная с XIX в. — бескислородные соединения: нитриды, карбиды, силициды и пр. Так, керамика нашла применение в абразивной промышленности и машиностроении, электротехнике и электронике, авиации, космонавтике, медицине и других отраслях.

Хозяйственно-бытовая керамика: краткая история

Из первых керамических материалов, полученных обжигом глины, — терракоты и каменной керамики для хозяйственных и бытовых нужд изготавливали тотемные фигуры, сосуды для хранения и приготовления пищи, погребальную утварь. Возраст наиболее древних керамических изделий превышает 25 тыс. лет.

Появление гончарного станка в районе Междуречья, затем на Ближнем Востоке и Египте (IV–III тыс. до н. э.) определило существенный прогресс в производстве посуды, формы которой стали совершеннее, а количество изделий значительно возросло.

В эпоху расцвета древнегреческой и затем древнеримской цивилизаций производство керамических терракотовых сосудов, прежде всего амфор для перевозки и хранения масел, вин, воды, приобрело масштабы, сравнимые с современными фабриками. В те времена керамика для быта была основным материалом по сравнению с очень дорогим металлом, дефицитным и недостаточно стойким деревом. Помимо посуды в быту применяли керамические украшения и игрушки (рис. 4).

Рис. 4. Терракотовые игрушки. VII в. до н. э., Греция (Национальный археологический музей, Афины)

Отдельно необходимо упомянуть производство керамических саркофагов, погребальных сосудов и другой утвари (рис. 5). Терракотовые сосуды (в виде амфор и саркофагов) и фигурки использовали в захоронениях как на территории стран Средиземноморья, так и в Древнем Китае и позднее в Древней Японии.

Яркой страницей в развитии хозяйственно-бытовой и художественной керамики было изготовление богато декорированных терракотовых сосудов, покрытых ангобами (вазопись) (рис. 6).

Рис. 5. Терракотовые саркофаги. Предположительно XVIII в. до н. э., Греция (Археологический музей, Ираклион)

Рис. 6. Терракотовый сосуд, расписанный ангобами. IV в. до н. э., Греция (Музей керамики, Афины)

Глазурованную керамику, древние виды майолики широко применяли в строительстве храмов мастера Междуречья, однако рассвет майолики пришелся на Средние века, когда в странах Арабского халифата появилась роспись по сырой глухой глазури. Европейская майолика получила распространение в украшении фасадов, интерьеров, из нее изготавливали посуду государствах Апеннинского полуострова в XIV–XVI вв. Среди известных мастеров итальянской майолики можно выделить семью Дела Роббиа, производившую декоративные изделия с яркими цветными глазурями. Известные центры производства майолики существовали в Фаэнце, Урбино, Сиене, Умбрии.

Наряду с майоликой появился и получил развитие фаянс, сначала глинистый, потом со значительной долей известковых компонентов. Особенно широко он был распространен на территории стран, вошедших в Османскую империю, и в Средней Азии.

Значительный прогресс в разработке фаянсовых составов и глазури к ним был достигнут в XVI–XVIII вв. в европейских странах (Франция, Нидерланды, Англия), что привело к появлению полноценного полевошпатного фаянса, не утратившего своей роли и использующегося в производстве современной посуды и сувениров. Французский ученый Б. Палисси разработал уникальные рецепты цветных глазурей и использовал их в изготовлении своих знаменитых декоративных блюд (рис. 7).

Важнейшим этапом в развитии сначала хозяйственно-бытовой и, гораздо позже, технической керамики стало начало производства фарфора, достигшего своего оптимального качества в Китае к VII в. н. э.

Рис. 7. Блюда Бернара Палисси
(Музей Виктории и Альберта, Лондон; Музей Гетти, Лос-Анджелес)

В отличие от своих предшественников — пористых терракоты, майолики и фаянса, а также плотной, но склонной к деформации в обжиге каменной керамики, фарфор обладал выдающимися потребительскими свойствами — высокой прочностью, термостойкостью, белизной и просвечиваемостью в тонких слоях. Его дефицитность и дороговизна объяснялись технологической изолированностью Китая на протяжении сотен лет. Однако появление фарфора на азиатском и европейском рынках подтолкнуло местных технологов к получению различных видов мягкого фарфора, твердого фаянса и каменной керамики, приближающихся по своим потребительским свойствам к китайским образцам. Значительных успехов в производстве качественной посуды достигли технологи Франции, Италии, Голландии и Англии.

Большую роль в развитии технологии керамики сыграл Дж. Веджвуд, совместивший в себе технолога, промышленника и художника. Его разработки масс для производства фаянса и каменной керамики получили мировую известность (рис. 8).

Первый европейский фарфор, подобный китайскому, был получен в Саксонии в начале XVIII в. Первые изделия были представлены в 1710 г. в г. Мейсене. Авторами изобретения европейского фарфора, отличавшегося по составу сырья от китайского, были И. Ф. Бетгер и не доживший до получения первых образцов В. Чирнгауз.

Начиная с середины XVIII в. европейский фарфор, производящийся на мануфактурах Мейсена, Берлина, Вены, Копенгагена и других городов, получил широкое распространение и занял прочное место как материал для производства качественной посуды. Однако еще долгое

Рис. 8. Портлендская ваза
Джозайя Веджвуд. XVIII в.
(Музей Виктории и Альберта, Лондон)

время фарфор оставался слишком дорогим для большинства населения, и его массовое производство началось только в XIX в.

Керамика сыграла важную роль в борьбе с инфекциями, распространявшимися в Европе со Средних веков вплоть до начала XX в. К этому времени фабрики, достигшие в результате промышленной революции высокой производительности, стали выпускать из глазурованного фаянса туалетные принадлежности для городских жителей среднего достатка, вскоре составившие привычный нам набор: умывальный стол, унитаз и смывной бачок.

Керамические предметы для быта, кроме посуды для приготовления, хранения и употребления пищи, включали в себя многочисленные декоративные изделия — парфюмерные и аптекарские бутылки, вазы, игрушки, сувениры и т. п.

В России бытовая керамика выпускалась в виде терракотовых, а затем и майоликовых горшков и блюд, изготавливаемых с помощью гончарного круга. Наиболее оформившимися к XVII в. центрами гончарного производства стали Гжель и Скопин.

В нескольких российских губерниях было развито производство терракотовых игрушек, покрываемых после обжига мукой или известковым молоком, а затем расписываемых яркими красками.

Наиболее крупная мануфактура, выпускавшая майоликовую посуду и сувениры, была открыта А. Гребенщиковым в Москве в начале XVII в. и просуществовала около 50 лет.

В районе Гжели начиная с XVI в. последовательно и успешно развивались производства оригинальной майолики, полуфаянса, фаянса и, наконец, в XIX в. — фарфора (рис. 9).

Рис. 9. Знаменитая гжельская роспись и посуда. XX в.

В России первый фарфор, не уступающий по своим характеристикам европейскому и китайскому, был получен в середине XVIII в. на Первой Императорской порцелиновой мануфактуре. Его производство организовал талантливый ученый Д. И. Виноградов, самостоятельно разработавший оригинальный рецепт.

Во второй половине XIX в. в России работали десятки предприятий по выпуску фарфора и фаянса, среди которых крупные заводы в Санкт-Петербурге, Дулеве, Вербилках, Конакове и других районах.

Промышленная революция в Европе позволила провести в течение XIX столетия специализацию производства фарфора с получением его технических разновидностей (изоляторного, химического, хозяйственного, санитарно-технического).

Строительная керамика: краткая история

Самым древним строительным материалом, изготавливаемым в значительных объемах, был кирпич-сырец, производимый из глины с добавками соломы, трав и пр. Из такого кирпича строили значительные сооружения, например, крепости и башни в районах Ближнего и Центрального Востока. Кирпич-сырец обеспечивал сооружениям достаточно высокую прочность в условиях отсутствия дождей. Точная датировка начала использования обожженного керамического кирпича неизвестна, однако уже в VI в. до н. э. в Вавилоне наряду с кирпичом-сырцом для облицовки стен применяли глазурованные керамические кирпичи.

Массовое производство обожженного кирпича было налажено в Древнем Египте, в эпоху расцвета которого строили большие сооружения, требующие массового использования прочных строительных материалов наряду с дефицитным камнем.

Кирпичное производство успешно развивалось в эпоху Древней Греции и Рима. Из кирпича возводили не только стены домов, им мостили дороги. Клейменные кирпичи, производимые римскими легионерами для хозяйственных нужд армии на своих фабриках, находят в разных частях света, принадлежавших ранее Римской империи.

В странах исламской Азии из крупноформатных керамических блоков, изготовленных из материала кашин (по названию города Кашан в Иране), строили мечети и мавзолеи, облицовывая стены и купола майоликой из цветных глазурей. Большие мозаичные поверхности и богато расписанные изразцы прославили архитектурные памятники XIV–XVI вв.

Со временем кирпичи меняли свои пропорции и размеры, но на огромных территориях от современных Испании до Китая тысячи лет из них строили прочные и долговечные здания. Особенно прославились возведенные с использованием кирпича католические соборы, построенные в эпоху Возрождения — в XIV–XVI вв.

В Киевской Руси XI–XII вв. из кирпича были построены церкви в Киеве, Витебске, Гродно.

В России первый кирпичный завод был построен в Москве в середине XV в. До этого времени небольшие производства кирпичей и глазурованных керамических изразцов существовали при монастырях.

В конце XV в. кирпич, производство которого организовал итальянский архитектор Аристотель Фиораванти, использовали при строительстве Московского кремля. Размеры «аристотелева кирпича» (289 × 189 × 67 мм) приближались к размерам современного кирпича (250 × 120 × 65 мм), а качество превосходило прежнее.

Развитие российских кирпичных заводов, возникших в начале XVII в. вместе с некоторыми другими промышленными предприятиями, связывают с правлением Петра I. В городах России в это время появились первые кирпичные дома.

На протяжении долгого времени, вплоть до начала XX в., существовали маленькие, так называемые сезонные заводы, работавшие только летом, сушившие и обжигавшие формованный вручную кирпич примитивными способами.

Значительный прогресс в производстве кирпича был достигнут в середине XIX в., когда на фабриках стало массово внедряться современное для того времени производительное оборудование — помольные машины, смесители, экструдеры, кольцевые и, позже, туннельные печи.

Со второй половины XX в. кирпичные заводы стали выпускать строительные керамические пустотелые блоки больших форматов, обладающие высокими теплоизоляционными свойствами.

Наряду с кирпичом в строительстве зданий начиная с VII–V вв. до н. э. использовали керамическую черепицу, которая обеспечивала надежную и долговечную защиту крыш от осадков, жары и холода. Крыши, покрытые плоской и полукруглой черепицей, украшали здания городов древних греков, этрусков, римлян и других народов Средиземноморья. Торцевая черепица выполнялась в виде декоративных элементов — антефиксов и превращала крышу в законченное архитектурное произведение.

В Средние века в Европе повсеместно была распространена полукруглая (желобчатая) черепица («монах-монашка»).

Многоскатные крыши храмов и дворцов средневековых Китая, Кореи и Японии покрывали глазурованной черепицей.

Для производства черепицы использовали такие же глины, что и для производства кирпича, но образовывающие с водой более пластичное тесто.

В наше время керамическая черепица по-прежнему распространена как кровельный материал для малоэтажного, в основном сельского, строительства практически во всех европейских странах.

Керамическая плитка представляет собой облицовочный материал с удачным сочетанием свойств — долговечностью и высокой декоративностью. Ее производство было основано на обжиге относительно тонких пластин, иногда фигурной формы, формованных ручной набивкой глиняной массы в деревянные или керамические формы. Сначала керамические плитки имели более декоративное значение и выпускались из терракоты с узорными рельефами, затем из майолики.

Глазурованные плитки из майолики были распространены в различные времена, большей частью в странах Востока — от Древнего Египта и Вавилона до средневековых стран Арабского халифата. Ими покрывали стены дворцов, храмов и мечетей, создавая неповторимые шедевры зодчества.

Из восточной традиции керамической облицовки родились европейские печные изразцы, распространенные в Германии и Голландии XVI–XVIII вв. Особенно прославилось производство фаянсовых изразцов, посуды и декоративных изделий в голландском городе Дельфте.

Плотноспеченная напольная керамическая плитка из каменной керамики производилась в городе Метлахе (Германия). Ее качество было настолько признанным, что вплоть до середины XX в. плитки для облицовки полов часто называли метлахскими.

В России в XVI–XVII вв. известные школы производства высокохудожественных изразцов располагались в мастерских монастырей в Великом Устюге, Ростове, Москве, гораздо позднее (с XVIII в.) производство изразцов по голландским образцам было открыто в Санкт-Петербурге (рис. 10).

Рис. 10. Керамические изразцы
(Музей архитектурной художественной керамики «Керамарх», Санкт-Петербург)

С развитием машинного производства керамические плитки стали изготавливать прессованием порошка в промышленных масштабах, использовали их в облицовке внутренних стен и полов промышленных зданий, а также ванных и туалетных комнат жилых городских домов.

Керамическая плитка зарекомендовала себя как долговечный и экологичный материал, поэтому ее производство в XX в. неуклонно росло. Начиная со второй половины XX в. производство керамической плитки перешло на скоростной обжиг и стало практически полностью автоматизированным.

На грани столетий стали выпускать фарфоровидные плитки повышенной прочности из каменной керамики (керамогранита), которые благодаря своим свойствам широко используются как в качестве напольного покрытия, так и в качестве облицовки внутренних стен и фасадов.

Огнеупоры: краткая история

Необходимость в огнеупорах возникла с появлением печей, для футеровки которых требовались материалы, способные выдерживать высокие температуры.

В бронзовый и затем железный века, пришедшие на смену неолиту, огнеупоры были необходимы для выплавки металлов. Печи строили из камней и глин — в них изделия не деформировались при температурах до 1000–1200° С.

Железо, используемое ранее лишь как драгоценный металл для редких изделий, получило большее распространение при переходе от допотопного кричного способа получения мягкого ковкого железа к более прогрессивному способу выработки углеродсодержащего, более твердого железа, уже в эпоху Древнего Рима, когда температура в печах достигла 1400° С.

В Средние века, во многом благодаря работам алхимиков по получению «философского камня», была значительно улучшена технология плавки металлов, включая изготовление огнеупоров. На смену ямам и напольным горнам для получения железа пришли небольшие шахтные печи — прообразы современных доменных печей. В XIV в. меха, используемые для поддува воздуха и поддержания высокой температуры, стали приводить в действие силой падающей воды, что позволило выплавлять чугун.

Со второй половины XVIII в. началось бурное развитие промышленности, в том числе и черной металлургии, появилось машиностроение, требующее большого количества металла. Был освоен процесс производства стальных отливок тигельным способом плавки стали. Возникло производство рафинированного железа в отражательной печи, оснащенной камерой горения на каменном угле (способ Хадера), и способ прокатки металлических листов. Все нововведения требовали совершенствования технологии огнеупоров, включая повышение их рабочей температуры.

Для футеровки доменных и отражательных печей для выплавки металла, стекловаренных печей, печей для обжига фарфора и цемента использовали жаропрочные камни и шамотные огнеупоры, изготавливаемые из огнеупорной глины, каолина, кварцевого песка. Основным сырьем для производства огнеупорных кирпичей была огнеупорная глина, выдерживающая без деформации температуры выше 1580° С.

Первое специализированное производство шамотных огнеупоров было организовано в Германии в 1810 г., однако их массовый выпуск начался в середине XIX в. в США.

В первой половине XIX в. был получен динасовый огнеупор на основе тридимита (устойчивая модификация кремнезема), использование которого эффективно в печах по выплавке стали и производству стекла. Динасовые огнеупоры были впервые изготовлены в 1822 г. в Великобритании (Уэльс).

В России огнеупоры, получаемые из смеси огнеупорной глины или каолина с отощителем, начали производить с середины XVII в. При Петре I огнеупорные кирпичи производили в заметном количестве из гжельских подмосковных глин.

Первый шамотный завод в России был построен в 1865 г. в городе Боровичи (Новгородская область); затем были построены шамотные заводы в Часов-Яре (1887), Латной (1897) и др.

В 80-х гг. XIX в. в России было организовано производство динаса; тогда его выпускали на Обуховском заводе в Петербурге, на Пермских пушечных заводах, на Златоустовском металлургическом заводе и др. Первый специализированный завод — Деконский динасовый завод в Донбассе — был построен в 1889 г.

Доломитовые огнеупоры впервые были применены в Англии в 1878 г. Первые магнезитовые огнеупоры появились в Австрии (Штирии) в 1860 г., а промышленное их производство началось в 1882 г. В России первый магнезитовый завод построен на Урале в городе Сатке в 1900 г. (ныне ПАО «Комбинат «Магнезит»).

Хромитовые огнеупоры появились в конце XIX в. Естественный хромит как огнеупор применен в России на Александровском сталелитейном заводе в Петербурге в 1879 г.

Безобжиговые хромомагнезитовые изделия были изготовлены в 1913 г. в США. Другие виды огнеупоров — карбидокремниевые, цирконистые, из чистых оксидов, углеродистые и т. п. — начали производить и применять только во второй половине XX в.

Технической керамика: краткая история

Техническая керамика, если не считать абразивных камней, керамической аптекарской и лабораторной посуды и небольших тиглей для литья металлов, начала бурно развиваться со второй половины XIX в. с началом использования электричества в технике. Однако необходимо понимать, что техническое применение керамики, пусть и в ограниченных масштабах, было распространено во все времена, начиная с эпохи неолита. Так, в эпоху бронзы в III тыс. до н. э. из керамики на основе глин с различными добавками изготавливали формы, тигли и сопла для литья металлических изделий.

Таким образом, наиболее древним направлением в технической керамике были разработки термостойких и химически стойких материалов, использовавшихся в химической посуде, тиглях, футеровке химических реакторов и т. п. Для этой цели сначала применяли керамику на основе глин, затем, начиная с XVIII в., фарфор. Позже стали использовать керамику из чистых оксидов и бескислородных соединений.

Примером нового поколения химически стойкой керамики могла служить разработанная во второй половине XX в. прозрачная корундовая керамика, использовавшаяся в газоразрядных лампах с парами натрия. Дальнейшее развитие технология прозрачной керамики получила с появлением и активным внедрением твердотельных лазеров, где в качестве рабочих тел служат керамические материалы на основе синтетических гранатов (иттрий-алюминиевого, галлий-гадолиниевого и др.).

Растущий выпуск металла со времен промышленной революции XVIII–XIX вв. требовал значительного количества абразивов для его обработки,

которые стали изготавливать на основе керамических оксидных (оксид алюминия — корунд) и бескислородных (карбид кремния — карборунд) материалов. К основным абразивным изделиям относят шлифовальные и отрезные круги, резцы и буры. Керамические абразивные материалы дополняют, а иногда заменяют алмазные абразивы, поскольку имеют существенно меньшую стоимость.

Другим направлением использования технической керамики стало развитие электротехники, а затем электроники. Прежде всего это электроизоляторы, выпуск которых был начат с конца XIX в. сначала из твердого фарфора (являющегося до сих пор основным материалом для большинства изоляторов), а затем из материалов на основе простых и сложных оксидов и тугоплавких бескислородных соединений (корунда, муллита, кордиерита, стеатита, волластонита и др.).

В качестве полупроводникового материала специального назначения керамику стали применять в варисторах и резисторах, использующихся в термочувствительных датчиках, в стабилизаторах и регуляторах напряжения.

Наряду с керамическими электроизоляторами из оксидов, керамику на основе карбида кремния, хромита лантана, дисилицида молибдена и диоксида циркония использовали как проводник для создания высокотемпературных нагревателей печей электросопротивления.

Сегнето- и пьезоэлектрическая керамика на основе титанатов и цирконатов бария стала активно использоваться в электронных приборах с середины XX в.

В конце XX в. начались интенсивные разработки сверхпроводящей керамики, позволяющей достигать эффекта сверхпроводимости при аномально высоких, по сравнению с известными соединениями, температурах.

Также в XX в. развитие получила магнитная керамика на основе ферритов в качестве замены металлических магнитов, как не требующая перемагничивания.

Высокие прочностные свойства керамики, сохраняющиеся в условиях высоких температур, определили интерес к ней как к материалу для деталей газотурбинных и реактивных двигателей. Эти разработки были начаты в 1970-е гг. и продолжаются до сих пор.

Большую роль стали играть керамические материалы в медицине, в первую очередь как биоинертные (на основе оксидов алюминия и циркония) и биоактивные (на основе фосфатов кальция) имплантаты, выступающие элементами костей и суставов.

Начиная с конца 1950-х гг. керамические материалы находят применение в ядерном топливном цикле как в качестве тепловыделяющих элементов (керамика из диоксида урана и тория) и элементов конструкции ядерного реактора (жертвенный слой из диоксида циркония), так и для утилизации активных отходов.

Техническая керамика находит применение в самых различных областях промышленности — здесь и аэрокосмическая промышленность; обработка металлов давлением и резанием; электроника; производство стекла; военно-промышленный комплекс; термическая обработка различных материалов;

производство электроэнергии; обработка минералов и др. На рисунке 11 приведены некоторые образцы изделий технической керамики:

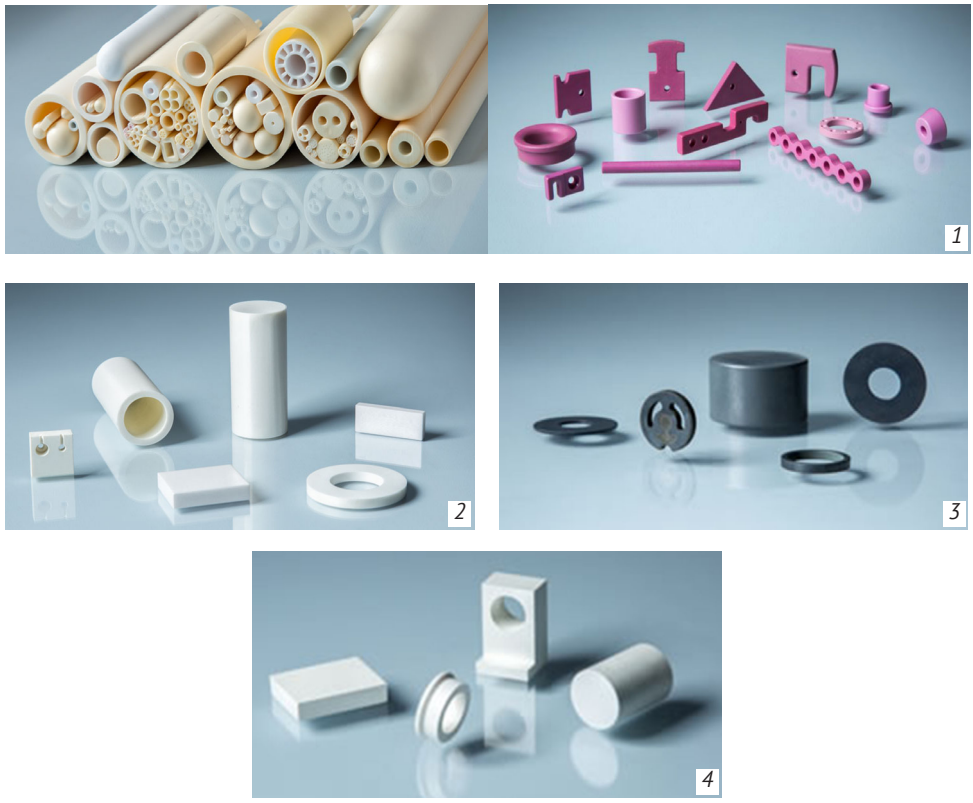


Рис. 11. Образцы плотной керамики специального назначения на основе тугоплавких оксидных и бескислородных соединений

1. Керамика из оксида алюминия Al_2O_3 является наиболее широко используемым материалом с почти безграничными производственными возможностями, потому что с повышением чистоты также увеличивается износостойкость и коррозионная стойкость. Типичные области применения включают: износостойкие компоненты, форсунки высокого давления, трубки термопар, электрические изоляторы, коррозионное лабораторное оборудование, приспособления для печей, баллистическая броня, резьбовые направляющие, лазерные трубки и уплотнения насосов.
2. Керамика на основе диоксида циркония ZrO_2 отличается чрезвычайно высокой прочностью и обладает твердостью более 9 по шкале Мооса, что делает ее отличным материалом для применения в условиях экстремального износа, высоких температур и агрессивных сред. Керамика из диоксида циркония не только обладает замечательной прочностью, твердостью

и износостойкостью, но также выдерживает воздействие расплавленного металла, органических растворителей, кислот и щелочей. Этот материал может выдерживать высокие температуры в течение длительного времени даже при значительных механических нагрузках. Типичные области применения: транспортировка летучих химических растворов, компоненты реактивных и дизельных двигателей, контейнеры для расплавленных металлов, высокоскоростной режущий инструмент, компоненты с высоким износом, транзисторные изоляторы, зубные имплантаты, шарики подшипников, уплотнения насосов и шаровые краны.

3. Нитрид кремния Si_3N_4 уже долгое время используется в процессах при высоких температурных режимах, это один из немногих керамических материалов, способных выдержать серьезные термоудары и температурные градиенты, возникающие в водородных/кислородных ракетных двигателях. Нитрид кремния часто используется в качестве изолятора и химического барьера при производстве интегральных схем. Некоторые ключевые свойства нитрида кремния включают в себя: низкую плотность, превосходную термостойкость, хорошую стойкость к окислению, сопротивление механической усталости и высокую износостойкость. Типичные области применения: компоненты поршневых двигателей, компоненты реактивных двигателей, ортопедические изделия, оболочки термопар, сопла для дуговой сварки, химические изоляторы, электрические изоляторы, металлорежущие инструменты, приспособления для печей и шарики подшипников.
4. Нитрид бора BN представляет собой термо- и химически стойкое соединение бора и азота, которое из-за превосходной термической и химической стабильности в основном используется при высоких и сверхвысоких температурах. Нитрид бора обладает низкой теплопроводностью, низким тепловым расширением и прозрачен для микроволнового излучения. Кроме того, он устойчив к химическим воздействиям и не смачивается стеклом, расплавами солей и большинством расплавленных металлов. Нитрид бора имеет непревзойденную термическую стабильность и стабилен при температурах до 1000° С в воздушной среде, 1400° С в вакууме и 2800° С в инертной атмосфере. Он также сравнительно легко поддается механической обработке. Благодаря этому керамические детали из нитрида бора можно использовать в вакууме, что очень важно для применения в аэрокосмической отрасли.

β-модификация нитрида бора — боразон, получаемая при высоком давлении, является аналогом алмаза, отличается высокой твердостью, теплопроводностью и хорошими диэлектрическими свойствами, что позволяет использовать этот материал в качестве абразива и деталей электронной техники.

Благодаря особым функциональным свойствам техническая керамика широко используется практически во всех отраслях промышленности. В настоящем обзоре представлены основные области ее применения, однако необходимо отметить, что сегодня известно достаточно много разнообразных и перспективных областей применения технической керамики, описание которых не вошло в данную статью.

ЭВОЛЮЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ

Из-за многообразия областей использования керамики и ее широкой распространенности четко выделить исторические циклы развития технологии весьма непросто. В древности практически каждая из существовавших продолжительное время цивилизаций развивала технологию керамики, использовавшейся в быту, строительстве, для получения металла, стекла и других материалов, требующих применения высоких температур. На основе обнаруживаемых минералов, прежде всего глинистых, разрабатывались рецепты смесей, совершенствовались способы формования и обжига. Большая часть этих рецептур и многие достижения древности остались нам неизвестны.

Причины зарождения технологии керамики тесно связаны с началом использования огня как источника тепла и средства обработки пищи. С началом использования костров и очагов были обнаружены уникальные свойства глины — приобретать после обжига высокую твердость и не размокать при контакте с водой. Несмотря на то, что наиболее древние найденные керамические изделия представляют собой женские фигурки, вероятно, использовавшиеся в ритуальных целях, впервые из керамики стали изготавливать посуду для приготовления и хранения пищи.

По оставшимся источникам и артефактам можно выделить следующие вехи в развитии технологии (табл. 1, рис. 12):

1. Разработка основ технологии керамики из терракоты, включая обогащение сырья, его измельчение и смешивание, формование способом лепки, сушку и обжиг в кострах и примитивных очагах. Этот цикл имел значительные временные рамки и занимал часть эпохи неолита.
2. Начало использования гончарного круга как одного из первых производительных механизмов, позволявших в больших количествах производить сосуды совершенных форм. IV–III тыс. до н. э.
3. Появление глазурованных изделий, не только улучшивших декоративные свойства изделий, но и их стойкость. Речь идет о древней майолике, фаянсе и других керамических материалах, производившихся в эпоху расцвета Древнего Египта, Ассирии, Вавилона. Начало производства — с IV тыс. до н. э., расцвет древней майолики — I тыс. до н. э.
4. Появление изделий из каменной керамики, отличающейся высокой плотностью, прочностью и требовавшей тщательного подбора сырья и обжига при повышенной температуре (более 1100° С). II–I тыс. до н. э.
5. Появление в Древнем Китае протофарфора и фарфора, превосходившего по своим свойствам все известные ранее керамические материалы. Использование высококачественного обогащенного сырья (каолинов, фарфоровых камней) и совершенных печей с температурой обжига выше 1100° С. VII в. н. э.
6. Разработка фарфороподобных материалов — твердого фаянса и различных видов мягкого фарфора и каменных масс, позволивших изготавливать высококачественные бытовые изделия. XV–XVIII вв.

Таблица 1. Хронология появления керамических материалов, способов формования и обжига

Периоды	Прогресс в технологии формования	Прогресс в технологии обжига	Прогресс в создании керамических материалов
XXIV тыс. до н. э.	Ручная лепка	Обжиг при температуре костра — не более 800° С	Первые керамические фигурки из терракоты (Европа)
XX–VIII тыс. до н. э.	Ручная лепка		Адобы — высушенные кирпичи-сырцы (Ближний Восток)
VI тыс. до н. э.	Использование деревянных и керамических форм для отминки изделий (Месопотамия, Египет)	Обжиг в печах с температурой около 1000° С	Первые огнеупорные материалы из обожженной глины и камня
IV тыс. до н. э.	Появление гончарного круга (Месопотамия)		Использование керамического кирпича в строительстве (Месопотамия). Майолика — первые глазурованные изделия (Египет)
III тыс. до н. э.			Керамическая черепица (Греция)
II тыс. до н. э.			Использование высокощелочных глазурей в архитектурной майолике (Ближний Восток)
X в. до н. э.		Обжиг в печах с температурой около 1200° С	Глазурованная каменная керамика (Китай)
III в. до н. э.		Обжиг в больших печах с температурой выше 1200° С	Белые тонкокаменные изделия — протофарфор (Китай)
I в. до н. э.			Использование свинцовосодержащих глазурей (Ближний Восток, Китай)
VII в.		Обжиг в больших печах с температурой выше 1300° С	Твердый фарфор (Китай)
IX–XII вв.		Печи с двойными стенами для обжига надглазурных препаратов	Подглазурные и надглазурные препараты (люстры) для декорирования керамики (Персия, Китай)
X в.			Фриттовый фаянс (Египет)

XVI–XVII вв.			Мягкий фарфор (Европа)
XVIII в.	Шликерное литье в гипсовые формы. Начало механизации производства (Европа). Декорирование деколями	Печи с температурой выше 1300°С	Твердый европейский фарфор (Германия). Костяной фарфор (Англия)
XIX в.	Формование керамических изделий штамповкой, экструзией (протяжкой), прессованием	Кольцевые печи. Первые туннельные высокопроизводительные печи	Массовое производство огнеупоров. Начало производства технической керамики (электроизоляторов, абразивных керамических материалов и пр.). Получение искусственного сырья (оксидов, карбидов, нитридов) для производства технической керамики
1940-е гг.	Горячее парафиновое литье (СССР)		Керамические конденсаторы и магниты
1960-е гг.	Изостатическое прессование. Шелкографическое декорирование плиток	Горячее прессование (ГП) и горячее изостатическое прессование (ГИП) в специальных прессах и газостатах соответственно. Обжиг в специальных газовых средах (водород, азот, аргон). Вакуумный обжиг	Керамическая броня
1970-е гг.	Формование высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС)	Технология скоростного обжига плитки	Керамические детали двигателей. Биоактивные керамические имплантаты
1980-е гг.	Компактирование с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Взрывное прессование	Широкое использование эвтектик для снижения температуры обжига технической керамики	Керамические сверхпроводники. Поризованные керамические строительные блоки. Прозрачная керамика
1990-е гг.	Шликерное литье под давлением в пластиковые формы. 3D-печать керамики. Декорирование плиток ротационной печатью (ротоколор)	SPS-спекание (электроискровое) под действием давления, внешнего нагрева и многократных импульсов электрического тока	Керамогранитные плитки. Керамические блоки, наполненные минеральной теплоизоляцией
2000-е гг.	Стереолитографическая 3D-печать сложнопрофильных изделий. Формование тонких керамических плит прокаткой	FLASH-спекание под действием внешнего нагрева и низкочастотного или постоянного электрического поля	Выпуск широкоформатных (более 1 м) плит из керамогранита. Керамоматричные композиты для авиации и космоса

7. Начало механизации производства керамики, появление европейского фарфора и его распространение в различные области хозяйства. XVIII в.
8. Значительный прогресс в оборудовании для производства керамики, появление высокопроизводительных способов формования (экструзии, прессования), кольцевых и туннельных печей. Начало массового выпуска огнеупоров, разработка материалов технической керамики. XIX в.
9. Бурное развитие конструкционной и функциональной керамики различного назначения от машиностроения до атомной промышленности и космоса. Значительное расширение области составов сырья для производства керамики. Развитие химических способов получения порошков для производства керамики. Появление специальных способов формования технической керамики — изостатического прессования, инжекционного формования, пленочного литья и др. Повышение температур обжига в специальных печах до 2000° С. XX в.
10. Начало современного этапа развития технологии керамических и керамоматричных материалов с использованием нанопорошков. Конец XX — начало XXI в.

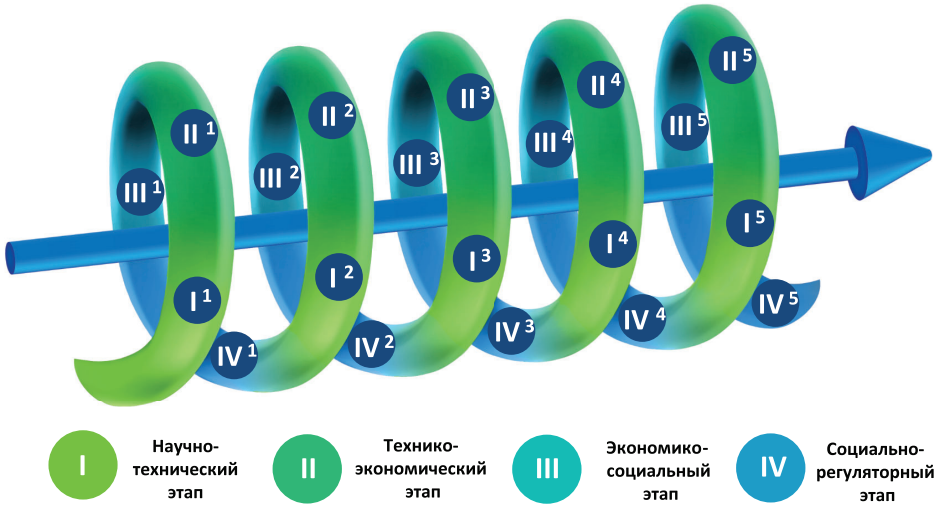
Научно-технический этап такой древней технологии, как производство керамики, вплоть до XIX в. складывался как долгий и далеко не всегда систематический поиск рецептур материалов, способов подготовки исходных материалов, формования и обжига. Так, в самом начале производства терракоты столетиями нарабатывали основы технологии: выбор вида глины, обладающей хорошими формовочными, сушильными и обжиговыми свойствами; внесение в нее добавок, улучшающих свойства; измельчение и смешивание компонентов; совершенствование техники лепки, строительство обжиговых печей.

Наряду со строительными материалами, такими как сырцовые и обожженные кирпичи, была востребована керамическая посуда, однако ее производство сдерживалось сложностью формования полых тонкостенных изделий, которые требовались в большом количестве. Поэтому изобретение гончарного круга ознаменовало новую страницу в технике формования, благодаря чему терракотовая посуда совершенных форм распространилась на большей части Средиземноморья, Ближнего и Среднего Востока, Индии и Китая.

Несмотря на высокий уровень гончарного мастерства, терракотовые изделия отличались пористостью, что сказывалось на их прочности и долговечности, и в большинстве своем имели невысокие декоративные свойства. Появление глазурованной майолики и затем фаянса позволило поднять уровень свойств как строительной, так и бытовой керамики, увеличить прочность плиток, обеспечить гигиеничность посуде, значительно разнообразить декор изделий.

Следующим качественно новым циклом явилось начало производства фарфора — материала, значительно превосходившего по своим свойствам все известные до этого времени виды керамики. После его появления области применения керамики расширились. Фарфор стал первым изоляторным материалом и наряду с некоторыми видами химически стойкой керамики начал использоваться для технических целей.

Новый цикл развития технологии керамики был связан с разработками материалов специализированных составов как оксидных, так и бескислородных соединений для нужд различных отраслей промышленности — от машиностроения (абразивы, конструкционная керамика) до электроники и медицины. Разнообразие требуемых свойств обеспечивалось не только использованием различных составов материалов, но и разработкой специальных способов формования и обжига. Эти процессы, активно развиваемые во второй половине XX в., получили новые импульсы в начале XXI столетия. Керамика и керамоматричные композиты служат материалом для работы в экстремальных условиях высоких температур и ударных нагрузок, используются в качестве биоактивных костных имплантатов и сверхпроводников.



I^1 — первые терракотовые фигурки
II^1 — появление керамической посуды
III^1 — появление первых печей для обжига керамики
IV^1 — необходимость увеличения производительности формования изделий

I^2 — появление гончарного круга
II^2 — терракотовая керамика бытового и строительного назначения
III^2 — массовый выпуск керамических сосудов, кирпича, черепицы
IV^2 — необходимость защиты и декорирования поверхности изделий из пористой керамики

I^3 — появление глазурей
II^3 — глазурованные сосуды и плитки из майолики и фаянса
III^3 — архитектурная и бытовая керамика
IV^3 — необходимость повышения температуры обжига для увеличения прочности изделий

I^4 — появление фарфора
II^4 — посуда и изделия из твердого и мягкого фарфора
III^4 — разработка составов и оборудования для массового выпуска керамики
IV^4 — необходимость разработки составов для технического применения керамики

I^5 — появление технической керамики
II^5 — керамика для электротехники, машиностроения
III^5 — разработки высокопроизводительных технологий формования и обжига
IV^5 — необходимость разработки энергоэффективных технологий изделий массового выпуска и керамоматричных композитов для экстремальных температур и условий

Рис. 12. Эволюция технологий производства керамических материалов

Прогресс в технологии керамики связан, прежде всего, с прогрессом в обжиге изделий. Долгое время печи для обжига керамики представляли собой массивные сооружения, сложенные из огнеупорного кирпича (горны), отапливаемые дровами, углем и в последние 50 лет газом.

Переход от газовых горнов к камерным печам с тонкостенной огнеупорной футеровкой, автоматизированным управлением режимом обжига, механизированной разгрузкой и выгрузкой обжигаемых изделий был связан с разработкой эффективной волокнистой теплоизоляции и совершенствованием составов керамики.

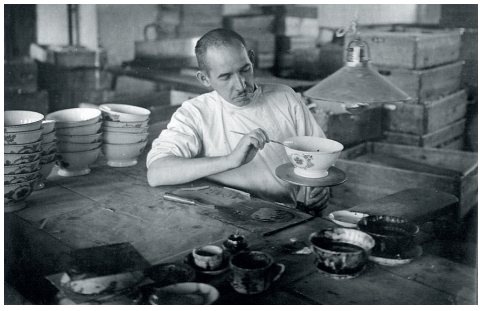
Ручной труд на операциях по перемещению полуфабриката на многих производствах заменен автоматизированными комплексами — транспортерами с устройствами разгрузки-выгрузки и роботами. Особенно эффективно использование роботов в садке и разгрузке кирпича, а также на вредной для здоровья работников операции глазурования санитарно-технических изделий (рис. 13).

а

б

Рис. 13. Перемещение полуфабриката на производстве:
а — транспортировка фарфоровых полуфабрикатов на обжиг (первая половина XX в.);
б — роботы для садки/разгрузки кирпича на вагонетки (XXI в.)

В технологии декорирования наибольший прогресс наблюдается в производстве керамических плиток, где повсеместно используют цифровую печать, тогда как художественная роспись посуды, отличающейся большим разнообразием форм и декоров изделий, осуществляется по-прежнему вручную (рис. 14).



а

б

Рис. 14. От ручной росписи художественных изделий пока отказаться нельзя.
Нанесение декора: *а* — первая половина XX в.; *б* — начало XXI в.

Способ формования раскаткой — самый древний пример механизации. Гончарный круг, пусть и оснащенный электродвигателем, до сих пор пользуется популярностью среди художников-керамистов, тогда как на предприятиях по выпуску керамической посуды последние 50 лет используют полуавтоматы и автоматизированные линии (рис. 15).

а

б

в

Рис. 15. В технологии хозяйственно-бытовой и художественной керамики используют оборудование разных эпох: *а* — гончарный круг; *б* — станок для раскатки шаблоном; *в* — полуавтомат для раскатки роликом

Механизировав процесс шликерного литья в гипсовые формы в производствах крупногабаритных санитарно-технических изделий, удалось избавиться от большинства трудоемких ручных операций, а при использовании литья под давлением в пластиковые формы — полностью автоматизировать процесс (рис. 16).

а

б

Рис. 16. Производство санитарно-керамических изделий: *а* — стенд для традиционного литья с гипсовыми формами; *б* — литье под давлением в полимерные формы на пресс-автомате

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ

Жизненный цикл изделий из керамики

Керамика по своей долговечности превосходит все виды используемых человеком материалов — стекло, металлы, полимеры. Возможности ее повторного использования недооценивают, так как по своему составу (наиболее

распространенные виды изделий из керамики — кирпич, плитка, посуда, санфаянс — содержат в основном алюмосиликаты, широко представленные в земной коре) она не представляет опасности для окружающей среды, а брак, возникающий в технологическом процессе, сравнительно легко возвращается в технологический цикл. Впрочем, возможности повторного использования или глубокой переработки вышедших из употребления изделий технической керамики весьма ограничены.

Жизненный цикл изделий из керамики во многом зависит от области их применения.

Наиболее подробно разработан жизненный цикл строительной керамики (рис. 17), что нашло отражение в создании систем оценки экологической эффективности в строительстве (британская система BREEAM, программа Energy Star и рейтинговая система LEED в США, немецкая DGN, французская HQE, российские системы добровольной сертификации СДОС «НОСТРОЙ» и СДС ОН «Зеленые стандарты»), а также в разработке требований к поставщикам такой продукции (британский рамочный стандарт BES 6001).

Рис. 17. Жизненный цикл строительной керамики

Характеристика современного этапа развития технологии

Технология керамики включает в себя три основные стадии: подготовку формовочной массы, формование и обжиг. Общая схема производства изделий из керамики показана на рисунке 18, в каждой подотрасли производственный процесс имеет свои особенности.

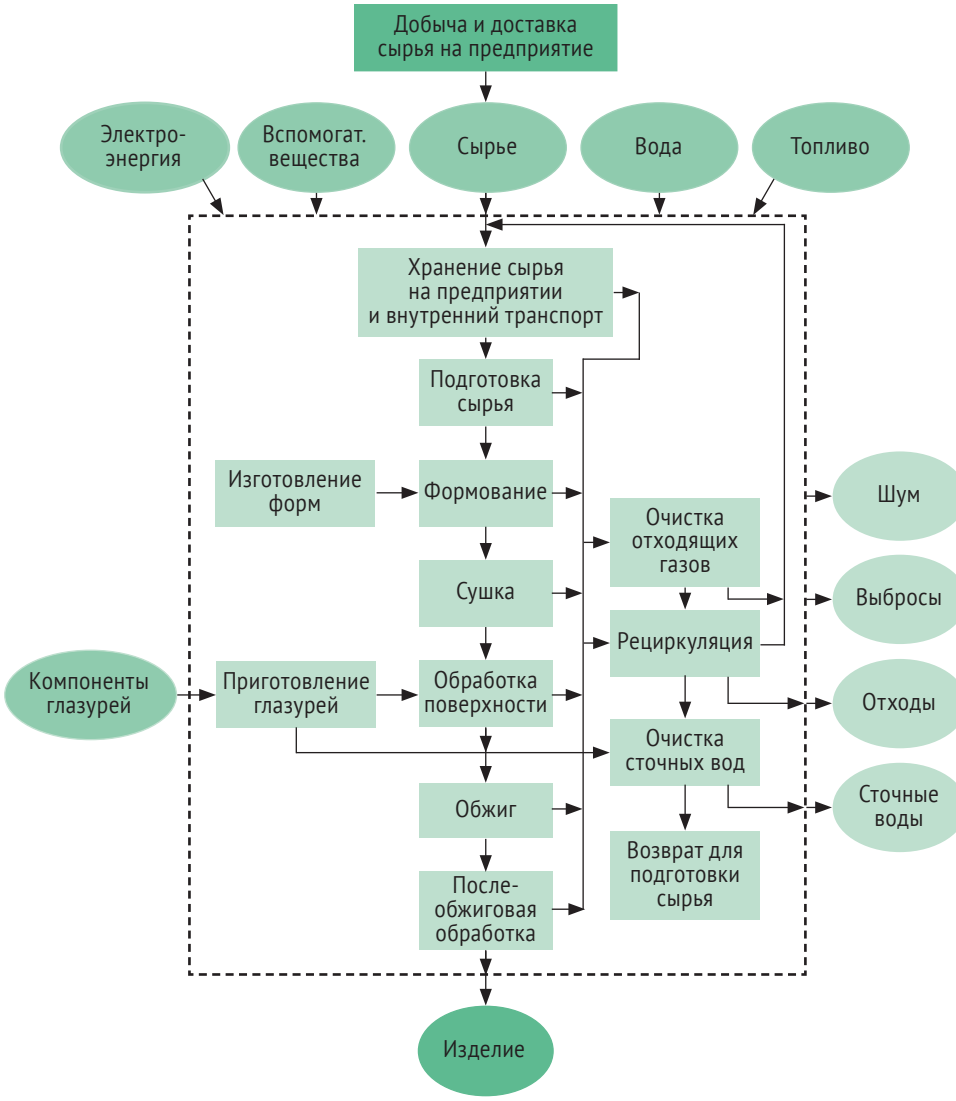


Рис. 18. Стадии производства керамических изделий

Массоподготовка

В зависимости от принятого способа формования различается способ подготовки массы, обязательно включающий в себя измельчение компонентов сырья с последующей сепарацией по размерам (обычно с преобладанием фракций менее 100 мкм) и смешиванием для придания массе однородности.

Распространен мокрый способ подготовки формовочной массы с измельчением и смешиванием в водной среде, который позволяет добиться эффективного помола и хорошей однородности. Однако для придания массе пластичности

или ее гранулирования при этом способе много энергии затрачивается на обезвоживание.

Сухой способ подготовки сырья заключается в сухом измельчении компонентов сырья (без добавления воды, а нередко — и с их предварительной сушкой) с последующим дозированием связки (воды). Способ требует тщательного пылеудаления.

Для большинства технологий используется также магнитная сепарация для удаления примесей железосодержащих соединений.

Формование

Для формования изделий используют пресс-порошок из гранулированных зерен компонентов сырья с низким содержанием связки — 3–10 % (прессование), пластическую массу (содержание связки 15–25 %) или шликер (суспензию измельченных частиц в воде) с содержанием дисперсионной среды от 25 до 50 %. Выбор способа формования определяется формой изделия: так, полые изделия формуют преимущественно шликерным литьем, протяженные изделия постоянного сечения — протяжкой пластической массы (экструзией), изделия простой формы — прессованием. Каждый из способов формования имеет несколько разновидностей, что позволяет добиться лучшего качества изделий определенной формы.

Сушка

Для удаления избытка воды из формованных полуфабрикатов их перед обжигом подвергают сушке, обычно конвекционным способом, обдувая нагретым воздухом. В печь поступают изделия с низкой влажностью (менее 1 %).

Обжиг

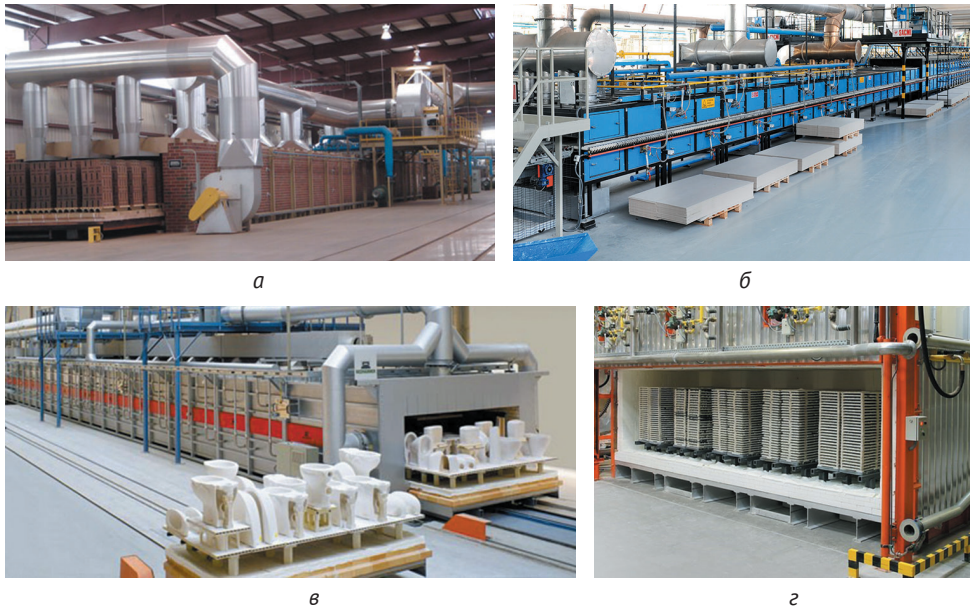
Основные энергозатраты в технологии керамики связаны с высокотемпературным обжигом. Формованные изделия обжигают в туннельных или камерных печах, обогреваемых природным газом, реже электричеством (рис. 19). Для прохождения необходимых физико-химических процессов фазообразования и спекания обжигаемого материала требуются значительные температуры (от 900 до 2000° С) и время (от 1 до 100 часов). Для большинства широко производимых керамических материалов обжиг проводят при температурах 1000–1500° С, при этом полный цикл обжига занимает 16–24 часа.

Для ряда керамических материалов (плитка, сантехника, посуда и пр.) требуется нанесение слоя глазури и разного вида декоров, которые закрепляются в обжиге, поэтому для таких материалов используют два или три последовательных обжига.

Некоторые керамические материалы подвергают послеобжиговой обработке — шлифовке, полировке, нанесению металлизации, также требующей дополнительного обжига, и другим операциям.

На приведенной ниже схеме показаны процессы производства керамической плитки: условная технологическая схема производства керамической плитки однократного обжига для облицовки пола (неглазурованная плитка для пола,

керамогранит) и кирпича (рис. 20, *А* и *Б* соответственно). Первым этапом в обеих технологиях служит этап измельчения и смешивания добытого минерального сырья (глин, кварцевого песка и добавок). Для производства плитки характерен мокрый способ подготовки сырья (помол в шаровых мельницах в водной среде) с последующей грануляцией в башенных распылительных сушилках. Для производства кирпича процесс подготовки сырья проходит измельчением в валковых дробилках со смешиванием и корректировкой влажности в лопастных смесителях. Формование представлено способами прессования плитки из пресс-порошка и экструдированием пластичной массы с последующей резкой на заготовки кирпича.



а *б* *в* *г*

Рис. 19. Современные печи для обжига керамики:
а — туннельная для обжига кирпича; *б* — роликовая для обжига плитки;
в — туннельная для обжига санитарных керамических изделий;
г — камерная для обжига посуды

Сушку и обжиг изделий проводят в конвейерных и туннельных сушилах и печах для плитки и кирпича соответственно.

Характеристика воздействий на окружающую среду

При наличии общей, практически универсальной схемы производства керамических изделий (см. рис. 18), включающей в себя в качестве обязательных стадии подготовки формовочной массы (состоящей из смеси порошков с различным содержанием связки), формования и обжига, оно может заметно отличаться и по количеству технологических стадий, и по параметрам технологии.

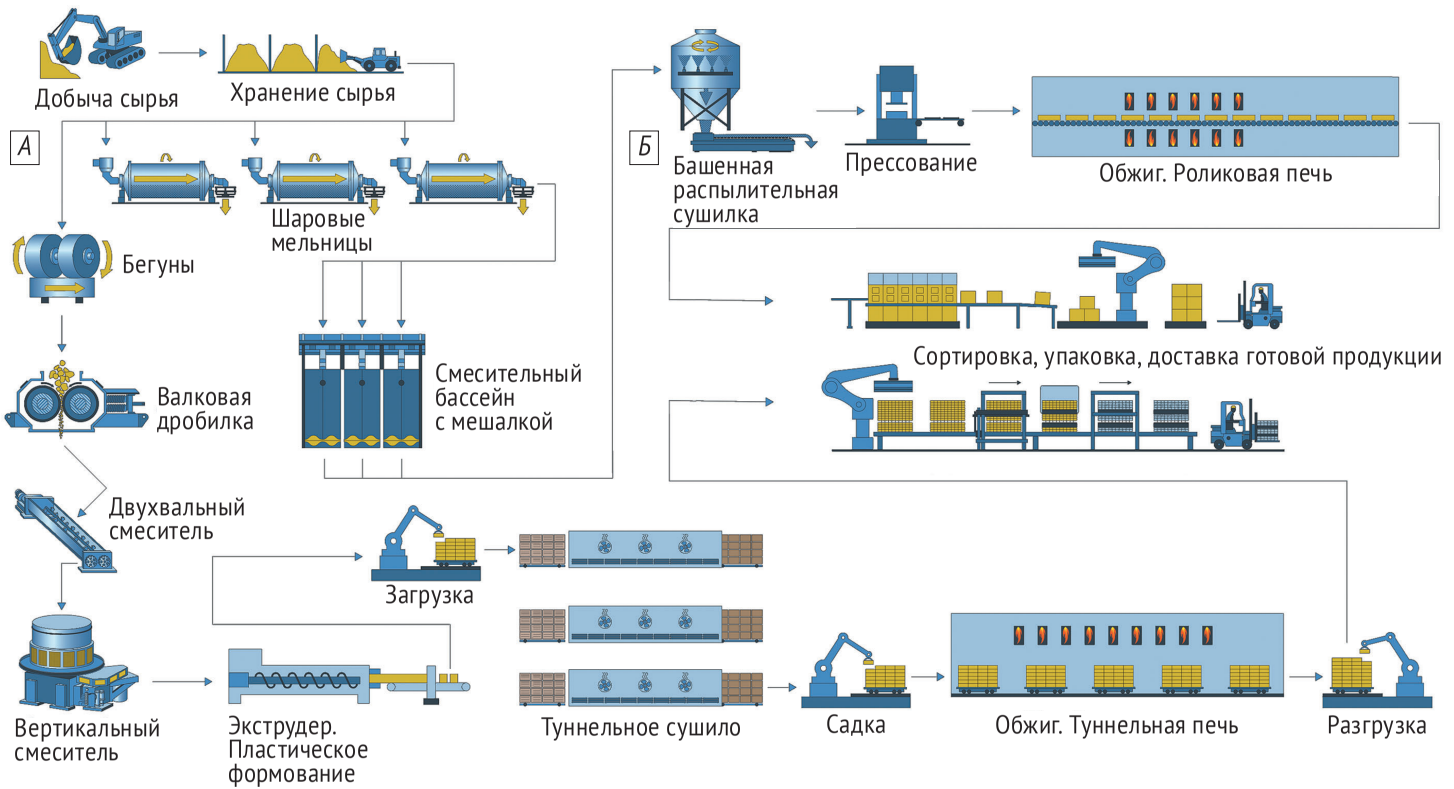


Рис. 20. Производство строительной керамики:
А — керамический кирпич; *Б* — керамическая плитка

Рассмотрим ранее описанные технологии с позиций их ресурсо-, энерго- и трудоемкости, а также экологичности (экологических угроз). Сведения о химических веществах процессов производства керамических изделий приведены в таблице 2.

Наиболее масштабное производство керамических изделий — **производство керамического кирпича** — связано с открытым способом добычи сырья: глин, суглинков, кварцевого песка, что выводит из оборота значительное количество земель. Как правило, сырье из карьера, расположенного на расстоянии до 20 км, поступает на производство автомобильным транспортом, что вносит вклад в загрязнение воздуха. Степень переработки сырья на производстве невелика, безвозвратные потери обычно не превышают 20 %, включая потери, связанные с удалением кристаллизационной воды глинистых минералов. В производстве используется сухой способ подготовки массы, при котором потребление воды минимально. Невысокие температуры обжига (950–1050° С) и высокая плотность садки изделий в печи определяют относительно небольшие удельные энергозатраты (см. табл. 5), однако в себестоимости кирпича они занимают существенное место (по разным оценкам, от 20 до 40 %).

Основные экологические угрозы данного производства: выделение пыли на операциях измельчения сырья, выделение в процессе обжига сернистых газов, образующихся при разложении соединений серы в глинах.

Ключевые аспекты технологического процесса производства керамического кирпича пластическим формованием приведены в таблице 3, а материальный и энергетический балансы показаны на рисунке 21.

Производство керамической плитки привязано к районам потребления и основано на использовании в основном привозного сырья, доставляемого, как правило, железнодорожным транспортом. Степень переработки сырья выше, оно подвергается тонкому мокрому помолу и неоднократной сепарации. Помимо собственно сырья для керамики в производстве используют фритты и пигменты для получения глазури. Мокрый способ подготовки сырья обусловливает значительный расход воды. Существенные энергозатраты при распылительной сушке, сушке и обжиге полуфабрикатов в значительной степени компенсируются высокой скоростью этих производственных процессов. Так, скоростной обжиг проходит в роликовых конвейерных печах без использования огнеприпаса (вагонеток, огнеупорных подставок и пр.). Материальный и энергетический балансы производства показаны на рисунке 22.

Большую долю (30–50 %) в себестоимости керамической плитки занимают сырье и вспомогательные материалы (дорогостоящие фритты, пигменты и пр.). На затраты энергии приходятся 20–25 % от себестоимости продукции.

Основные экологические угрозы данного производства: выделение пыли при первичном измельчении сырья и распылительной сушке, образование загрязненных водных стоков, выделение сернистых газов при обжиге.

Таблица 2. Сведения о химических веществах производства керамических изделий

№ п/п	Наименование химического вещества/ продукта	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ Установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
1	Глина, включая:	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	Сырье для производства	–	Твердое	$(Na, Ca, K, Fe)O, 33(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$	
	Каолин				1332-58-7	Твердое	$Al_2[Si_2O_5](OH)_4$	
2	Кремний диоксид	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	В составе сырья (кварцевый песок, кварцит, глина); эмиссии (выбросы)	14808-60-7 (кварц)	Твердое	SiO_2	

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–/8 (по силикатсодержащей пыли, в т. ч. глине)	3	0,3/0,1/– (по пыли неорганической, содержащей двуокись кремния 70–20 %, в т. ч. глине, глинистому сланцу)	3	Сведения об опасных свойствах и идентификационные данные приведены по основному компоненту — каолину. *Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами*. Не опасен. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи, глаз и верхних дыхательных путей. Может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	6/2 (по кремнию диоксиду кристаллическому при содержании в пыли от 10 до 70 %) –/4 (по кремнию диоксиду кристаллическому при содержании в пыли от 2 до 10 %)	3	0,3/0,1/– (по пыли неорганической, содержащей двуокись кремния 20–70 %, в т. ч. цемент, пыль цементного производства — глина, песок, глинистый сланец, доменный шлак и др.) 0,5/0,15/– (по пыли неорганической, содержащей двуокись кремния менее 20 %, в т. ч. пыль цементного производства — известняк, мел, боксит и др.)	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами*. Не опасен. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи, глаз и верхних дыхательных путей. Пыль кристаллического кремния (кварц, кристобалит) может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].

№ п/п	Наименование химического вещества/ продукта	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ Установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
3	Нефелин, включая:	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	В составе сырья (нефелиновый сиенит)	1302-72-3	Твердое	$AlK_{0-0,25}Na_{0,75-1}O_4Si$	
	Калий-натрий алюмосиликат				12736-96-8	Твердое	$Al_2KNaO_8Si_2$	
4	Калий алюмосиликат	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	В составе сырья (полевой шпат)	12251-44-4	Твердое	$K[AlSi_3O_8]$	
5	Кальций-магний карбонат	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	В составе сырья (доломит)	16389-88-1	Твердое	$CaMg(CO_3)_2$	
6	Кальция карбонат	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	В составе сырья (известняк)	471-34-1	Твердое	$CaCO_3$	

Таблица 2 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–/6 (по алюмосиликатам)	4	–/0,003/– (по алюмосиликатам)	2	Сведения об опасных свойствах и идентификационные данные приведены по основному компоненту — калий-натрий алюмосиликату. *Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи, глаз и верхних дыхательных путей. Может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	–/6 (по алюмосиликатам)	4	–/0,003/– (по алюмосиликатам)	2	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Вызывает изменение органолептических свойств воды (алюминий, растворимые формы).
	–/6 (по доломиту)	4	0,5/0,15/– (по пыли неорганической, содержащей двуокись кремния менее 20 %, в т. ч. доломиту)	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение глаз и верхних дыхательных путей. Может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Вызывает изменение органолептических свойств воды (магний).
	–/6 (по известняку/ кальциту)	4	0,5/0,15/– (по карбонату кальция и пыли неорганической, содержащей двуокись кремния менее 20 %, в т. ч. известняку, мелу)	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи, глаз и верхних дыхательных путей. Может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Вредно для водных организмов: ErC_{50} > 14 мг/л (водоросли, 72 ч).

№ п/п	Наименование химического вещества/ продукта	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ Установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
7	Магния карбонат	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	В составе сырья (магнезит)	546-93-0	Твердое	$MgCO_3$	
8	Алюминия триоксид	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	В составе сырья	1344-28-1	Твердое	Al_2O_3	
9	Магния оксид	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	Сырье	1309-48-4	Твердое	MgO	
10	Циркония диоксид	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	Сырье	1314-23-4	Твердое	ZrO_2	
11	Кремния карбид	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	Сырье	409-21-2	Твердое	SiC	

Таблица 2 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	10	4	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами*. Не опасен. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение глаз. *Воздействие на окружающую среду* Вызывает изменение органолептических свойств воды (магний).
	–/6	4	–/0,01/0,005	2	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами*. Не опасен. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи, глаз и верхних дыхательных путей. Может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Вызывает изменение органолептических свойств воды.
	4	4	0,4/0,05/–	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами*. Не опасен. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи и глаз. *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	–/6	4	0,02/0,01/– (по цирконию и его неорганическим соединениям)	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами*. Не опасен. *Воздействие на организм человека* Может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	–/6	4	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами*. Не опасен. *Воздействие на организм человека* Может вызывать раковые заболевание (канцерогенное действие). Может поражать легкие в результате однократного и продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].

№ п/п	Наименование химического вещества/ продукта	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ Установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
12	Кремния нитрид	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	Сырье	12033-89-5	Твердое	Si_3N_4	
13	Алюминия нитрид	Основной процесс	Массоподготовка/ дробильно-помольное оборудование	Сырье	24304-00-5	Твердое	AlN	
14	Азота оксид	Основной процесс	Обжиг изделий/ материалов/ обжигова печь (тунельная, роликовая, камерная)	Эмиссии (выбросы)	10102-43-9	Газ	NO	
15	Серы диоксид	Основной процесс	Обжиг изделий/ материалов/ обжигова печь (тунельная, роликовая, камерная)	Эмиссии (выбросы)	7446-09-5	Газ	SO_2	

Таблица 2 (продолжение)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	–/6	4	–	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	–/6	4	0,01 (ОБУВ)	–	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Вызывает раздражение кожи, глаз и верхних дыхательных путей. Может поражать легкие в результате продолжительного воздействия при вдыхании пыли (фиброгенное действие). *Воздействие на окружающую среду* Вызывает изменение органолептических свойств воды (алюминий, растворимые формы).
	5 (по оксидам азота в пересчете на NO_2)	3	0,4/–/0,06	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Окисляющий газ: может вызвать или усилить возгорание. *Воздействие на организм человека* Смертельно при вдыхании: LC_{50} = 57,5 ppm (инг., крысы, 4 ч). Вызывает химические ожоги кожи и глаз. Может поражать органы (дыхательной системы, ЦНС, кровеносную систему) в результате продолжительного воздействия. *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].
	10	3	0,5/0,05/–	3	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Не опасен. *Воздействие на организм человека* Токсично при вдыхании: LC_{50} = 884,14 ppm (инг., крысы, 4 ч). Смертельная концентрация для человека 2660 мг/м^3 (при вдыхании в течение 10 мин). Вызывает химические ожоги кожи и глаз. *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].

№ п/п	Наименование химического вещества/ продукта	Основной/ вспомогательный процесс образования	Процесс/ Установка	Назначение	Сведения о веществе			
					Номер CAS	Агрегатное состояние	Молекулярная формула	
16	Углерода оксид	Основной процесс	Обжиг изделий/ материалов / обжигова печь (тунельная, роликовая, камерная)	Эмиссии (выбросы)	630-08-0	Газ	CO	

Примечания

[a] Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 года № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”».

[b] Основные характеристики согласно справочным материалам и сведениям, представленным в базах данных по химическим веществам:
- База данных ChemADVISOR. — URL: https://www.chemadvisor.com/Online (дата обращения: 20.12.2021);
- База данных Европейского Химического Агентства (ECHA). — URL: https://echa.europa.eu/ (дата обращения: 20.12.2021);
- База данных АРИПС «Опасные вещества». — URL: http://www.rpohv.ru/online/ (дата обращения: 20.12.2021);
- *Гусева Т. В.* Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005.

[c] Согласно принятым на международном уровне подходам к классификации опасности химических веществ — Рекомендациям ООН «Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции» (GHS). — URL: https://unece.org/ru/ghs-rev7-2017 (дата обращения: 20.12.2021).

Таблица 2 (окончание)

Сведения о веществе					
	Гигиенические нормативы[a)]				Краткое описание опасности и основные характеристики[b)]
	В воздухе рабочей зоны		В атмосферном воздухе городских и сельских поселений		
	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	ПДК, мг/м^3	Класс опасности	
	20	4	5,0/3,0/3,0	4	*Опасность, обусловленная физико-химическими свойствами.* Чрезвычайно легковоспламеняющийся газ: образует воспламеняющиеся смеси с воздухом в концентрации 10,9 об. % и более. *Воздействие на организм человека* Токсично при вдыхании: LC_{50} = 1300 ppm (инг., крысы, 4 ч). Поражает органы (ЦНС, систему крови, иммунную систему и др.) в результате продолжительного воздействия. Предполагается, что данное вещество может отрицательно повлиять на способность к деторождению (репродуктивная токсичность). *Воздействие на окружающую среду* Не оказывает негативного воздействия[c)].

Идентификационные данные вещества:
Номер CAS (Chemical Abstracts Service), или CAS Number — уникальный численный идентификатор химического вещества, внесенного в Реестр Химической Реферативной службы (подразделение Американского химического общества).

Показатели опасности, обусловленной токсикологическими свойствами вещества:
LC_{50} (Letal Concentration) — средняя смертельная концентрация в воздухе — концентрация вещества, вызывающая гибель 50 % животных при 1- или 4-часовом ингаляционном (инг.) воздействии.

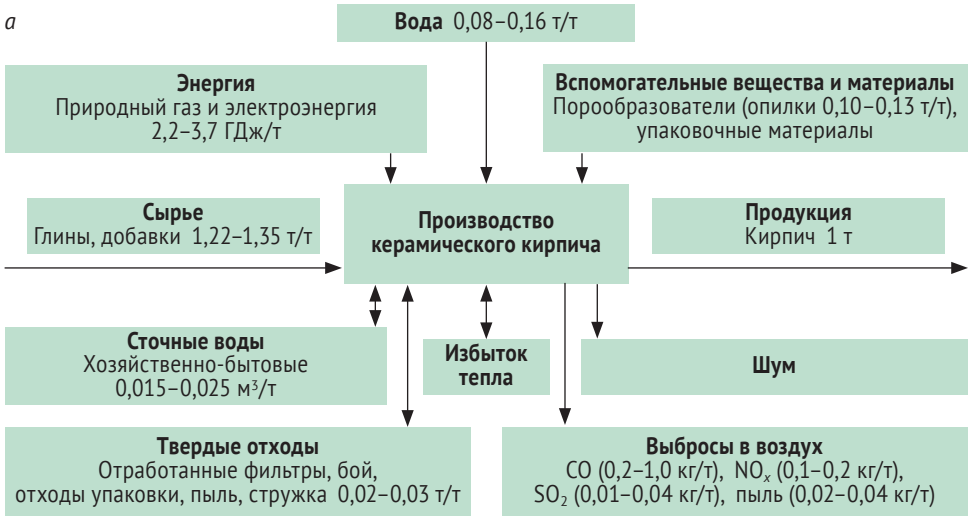
Показатели опасности, обусловленной экотоксикологическими свойствами вещества:
ErC_{50} (Effective Reduction Concentration) — средняя эффективная концентрация в части снижения скорости роста — концентрация вещества в воде, вызывающая угнетение роста водорослей на 50 % при установленном времени воздействия в течение заданного периода наблюдения.

Таблица 3. Описание технологического процесса производства керамического кирпича (пластическое формование)

Входной поток	Стадия технологического процесса	Вид технологического процесса	Метод воздействия на материальный ресурс / предмет труда	
Глина, электроэнергия	Подготовка глинистого сырья	Разрушение природной текстуры глины, удаление камней и измельчение посторонних примесей	Обработка глины на рыхлительной машине, камнеудаление и крупное дробление на валковых дробилках с ребристыми и гладкими валками, мелкое дробление на бегунах и валковых дробилках с малым зазором между валками	
Древесные опилки, сжатый воздух, электроэнергия	Подготовка опилок	Фракционирование	Окучивание, подача опилок ленточным конвейером в сито-бурат и затем скребковым транспортером в накопительный и одновременно дозирующий питатель, измельчение крупных опилок и стружки в ножевой дробилке	
Отощающие материалы (песок, шамот), электроэнергия	Подготовка отощающих	Фракционирование	Рассев	
Подготовленные сырьевые материалы (глина + отощающие + опилки), электроэнергия технологическая вода/пар	Подготовка формовочной массы	Шихтование	Смешение подготовленного сырья в рецептурном соотношении в бегунах, увлажнение в лопастном либо одно- или двухвальном смесителе до формовочной влажности 16–18 %	
Формовочная масса, электроэнергия	Подготовка формовочной массы	Вылеживание	Вылеживание формовочной массы в течение 3–14 суток в шихтозапасниках для усреднения влажности	
Формовочная масса, электроэнергия	Изготовление полуфабриката (сырца)	Придание массе желаемой формы	Формование глиняного бруса экструзией под давлением до 1,5–3,0 МПа, нарезка на заготовки	
Влажный отформованный полуфабрикат, нагретый воздух переменной влажности и температуры, электроэнергия	Изготовление полуфабриката (сырца)	Удаление из заготовок избыточной влаги	Сушка заготовок до влажности 7–9 %	
Высушенный отформованный полуфабрикат, ископаемое топливо (природный газ), электроэнергия	Изготовление готовых изделий	Необратимые изменения в структуре глинистых материалов, образование прочного однородного материала в результате спекания	Нагревание полуфабриката в туннельных (реже — кольцевых) печах по заданному температурно-временному режиму до температуры 950–1050° С	

	Технологический цикл	Выходной поток		Оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии	
	Переработка сырьевых материалов	Глина	Образование твердых отходов в виде каменистых включений	Рыхлительная машина, валковые дробилки с ребристыми и гладкими валками, бегуны, валковые дробилки с малым зазором между валками
	Переработка сырьевых материалов	Измельченные до нужной крупности древесные опилки	Образование твердых отходов в виде неизмельченных древесно-стружечных остатков, выбросы пыли	Фронтальный погрузчик, ленточный питатель, сито-бурат, пневмотранспорт, скребковый транспортер, ножевая дробилка, циклон
	Переработка сырьевых материалов	Разделенные по крупности порошки отощающих материалов	Выбросы пыли	Ящичный питатель, сито-бурат
	Массоподготовка	Пластичная формовочная масса	Нет	Бегуны, лопастной смеситель, одно- или двухвальный смеситель
	Массоподготовка	Пластичная формовочная масса	Нет	Шихтозапасник, многоковшовый экскаватор
	Формование	Влажный отформованный полуфабрикат	Нет	Ленточный вакуумный пресс, одно- или многострунный резак
	Сушка	Высушенный отформованный полуфабрикат	Выбросы паров воды, пыли	Туннельное или камерное сушило, предпечь
	Обжиг	Готовые изделия (керамический кирпич), тепло, полученное при охлаждении кирпича в печи обжига (подается на стадию сушки)	Выбросы печных газов (NO_x, SO_x, CO), выбросы пыли	Туннельная печь, кольцевая печь

а



б

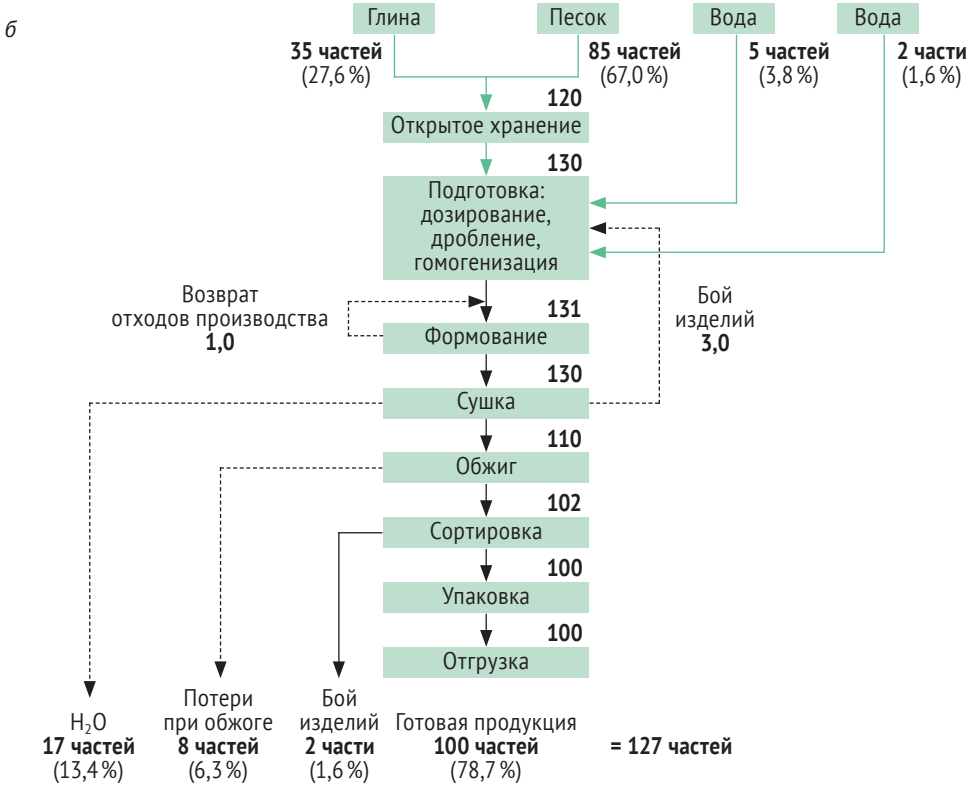


Рис. 21. Материальный и энергетический балансы производства керамического кирпича:
а — схема входных и выходных потоков;
б — пример материального баланса (рядовой кирпич)

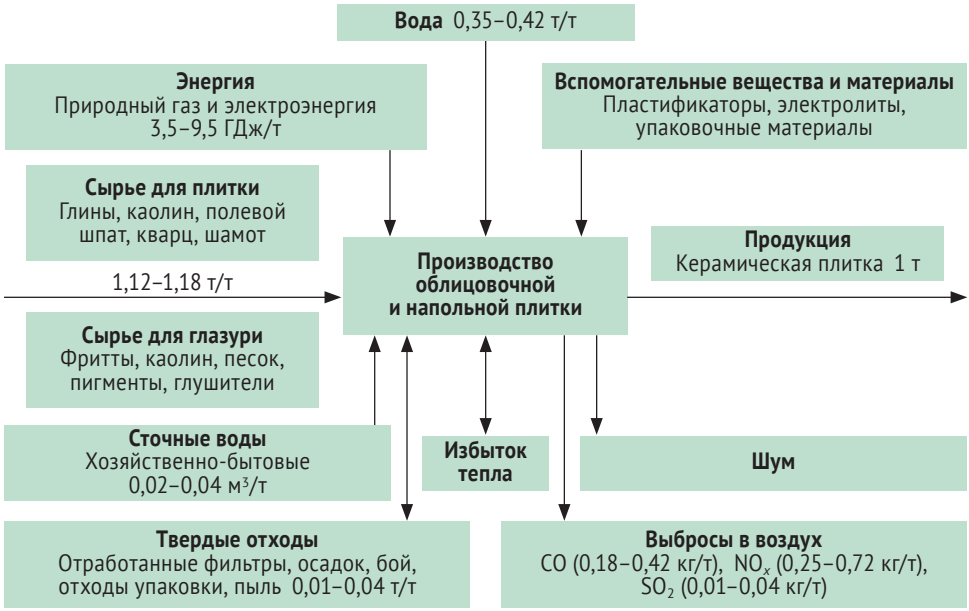


Рис. 22. Материальный и энергетический балансы производства плитки

Производство санитарно-технических изделий использует привозное сырье и отличается высокой степенью его переработки. Мокрый способ подготовки сырья, значительные температуры (1220–1250° С) и длительность обжига (более 16 часов) приводят к существенным удельным энергозатратам, в 2–3 раза превышающим затраты производства кирпича и плитки. Массивность изделий заставляет обращать особое внимание на дефектность готовой продукции и использовать способы маскировки поверхностных дефектов (дефектов глазурного покрытия), требующие дополнительного обжига. Материальный баланс производства показан на рисунке 23.

В общей себестоимости продукции затраты на сырье и вспомогательные материалы могут достигать 50%, энергозатраты составляют до 20%.

Основные экологические угрозы данного производства: выделение пыли при первичном измельчении сырья и получении пресс-порошка распылительной сушкой, образование загрязненных водных стоков, выделение сернистых газов при обжиге.

Производство посуды использует привозное сырье, подлежащее тщательной переработке мокрым способом. Многократные (2–3) обжиги при высоких температурах (обычно 1250–1400° С), низкая плотность садки тонкостенных изделий сложной формы в печах обусловливают значительные удельные энергозатраты. Используются дорогостоящее многокомпонентное сырье и вспомогательные материалы (глазури, декорирующие препараты и пр.). Материальный баланс производства показан на рисунке 24.

Основные экологические угрозы данного производства: образование загрязненных водных стоков, выделение загрязненных оксидами газов при обжиге.

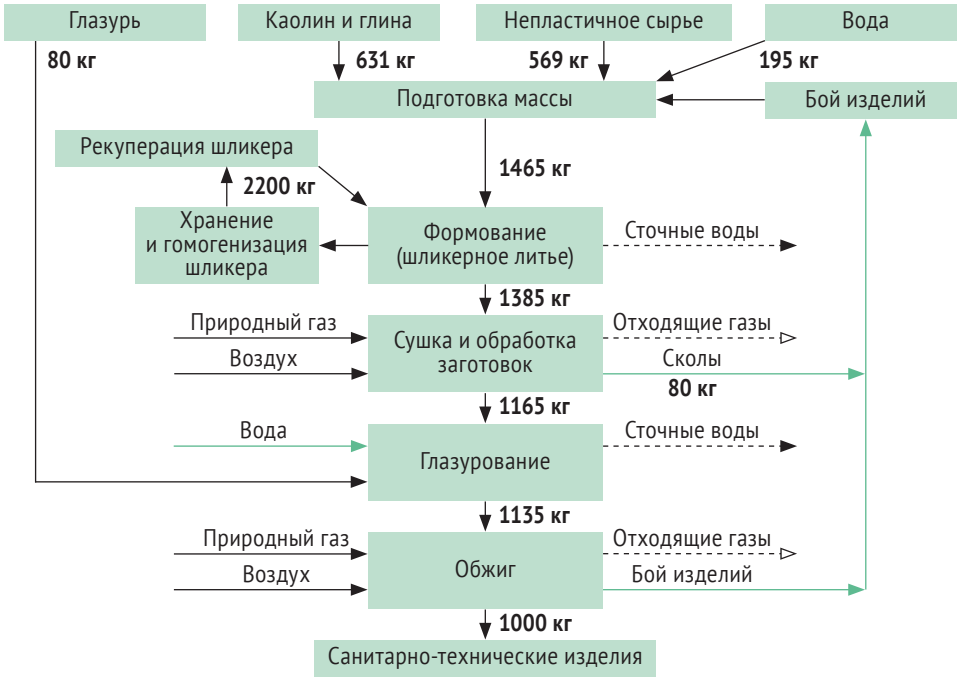


Рис. 23. Материальный баланс производства санитарно-технических изделий

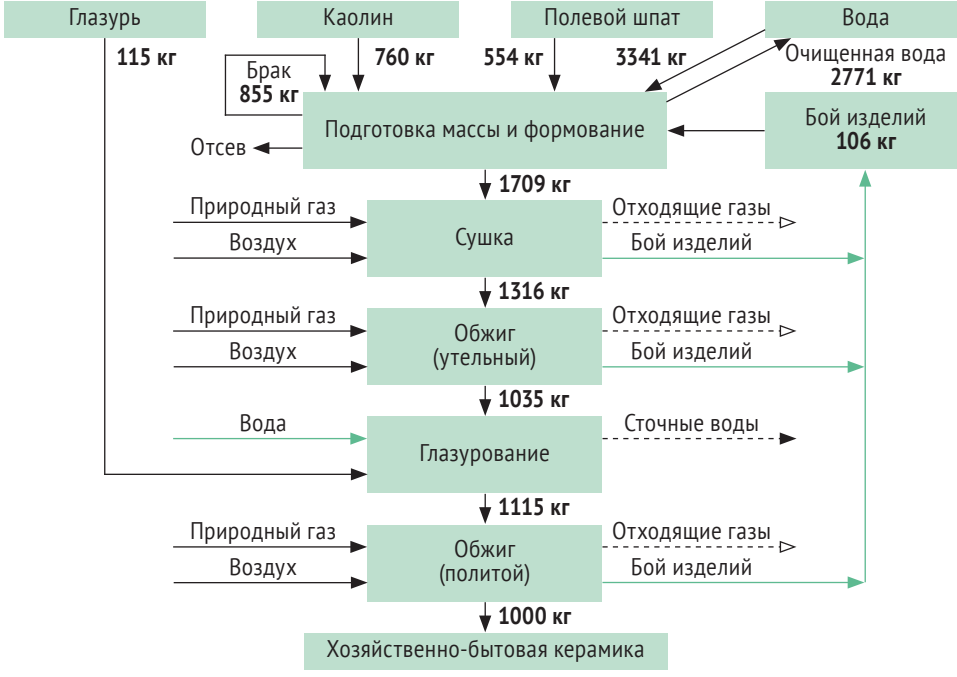


Рис. 24. Материальный баланс производства посуды

Производство огнеупоров связано с применением высоких температур — выше 1450° С, для некоторых видов (периклазовые) — выше 1700° С. Производственный процесс включает многочисленные операции измельчения и рассева для создания определенного зернового состава порошкообразного сырья, что приводит к образованию пыли и сопровождается шумом. Материальный баланс производства показан на рисунке 25.

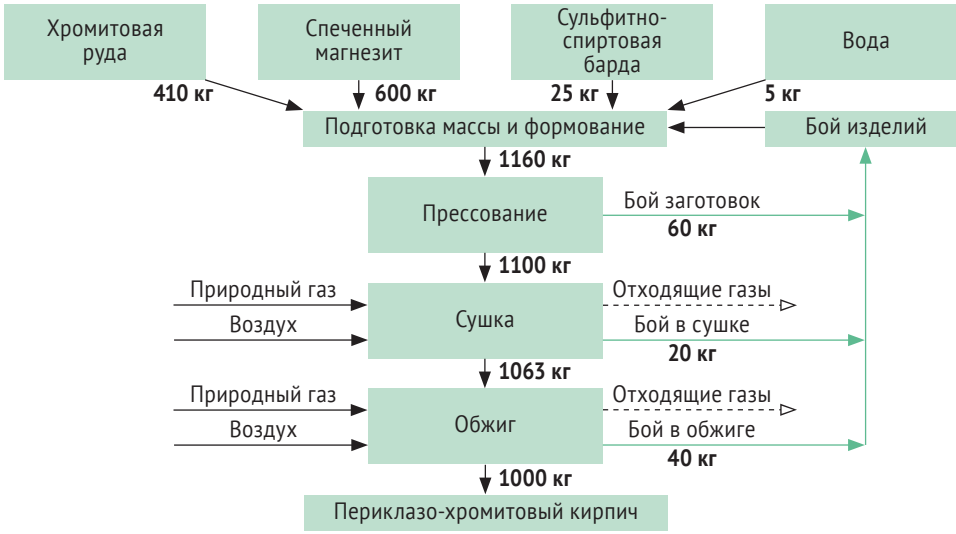


Рис. 25. Материальный баланс производства огнеупоров (на примере периклазо-хромитового кирпича)

Несмотря на то что значительную часть огнеупорной продукции формуют способом полусухого прессования, используют и иные способы, для которых в состав вводят значительное количество связки. Изделия сложных форм нередко формуют способом шликерного литья.

Основные экологические угрозы данного производства: выделение пыли при измельчении сырья, образование загрязненных водных стоков, выделение сернистых газов при обжиге.

Производство технической керамики характеризуется использованием широкого класса химических соединений — солей, оксидов, кислот, растворителей, полимерных связок и т. д., которые могут представлять опасность для здоровья окружающих. Высокая дисперсность используемых сырьевых материалов предусматривает наличие на производствах эффективных систем пылевыделения. Для производства характерны высокие температуры обжига и, соответственно, большое потребление энергии.

Основными экологическими угрозами ряда производств технической керамики являются химическая агрессивность используемых соединений, образование ультрадисперсной пыли и необходимость очистки водных стоков при применении мокрых способов подготовки сырья и обработки полуфабриката.

СРАВНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ

Сравнение технологий по выбранным показателям

Сравнение технологий производства керамических изделий по таким показателям, как ресурсоемкость, энергоемкость, экологичность, трудоемкость (табл. 7), может говорить лишь о проблемах, характерных для той или иной подотрасли. Так, существенной проблемой в технологии производства кирпича является высокая доля энергозатрат в общей себестоимости продукции, хотя сами по себе удельные энергозатраты уступают таковым энергозатратам в других подотраслях. С другой стороны, большое количество предприятий по производству кирпича означает то, что эта подотрасль является наиболее энергоемкой (более 50 % потребляемой энергии) во всей отрасли производства керамических изделий, что нельзя не учитывать в масштабах экономики страны. С учетом масштаба этой подотрасли необходимо отметить большое потребление природного сырья — глин и суглинков, что еще более остро ставит вопрос о необходимости внедрения технологий, использующих техногенные отходы.

В таких подотраслях, как производство керамической плитки, санитарно-керамических изделий и особенно огнеупоров, большую долю в себестоимости занимают дорогостоящее сырье и вспомогательные материалы. Техническая керамика использует в основном искусственное сырье, которое в целом ряде случаев имеет очень высокую стоимость.

Основная экологическая нагрузка в отрасли связана с выделением пыли и выбросами печных газов, в которых наблюдается существенная концентрация оксидов углерода, серы и азота. Наибольшие выбросы пыли наблюдаются при производстве керамической плитки, что связано с использованием мокрого способа подготовки сырья с применением распылительной сушки. Относительно высокие выбросы вредных газов сопровождают производства кирпича, плитки и особенно огнеупоров. Все перечисленные экологические проблемы нивелируются применением современных методов пылеочистки и очистки газов. С другой стороны, устаревшее оборудование и неэффективный менеджмент приводят к увеличению загрязнения среды на небольших предприятиях по производству кирпича.

Кроме перечисленных экологических угроз в производстве керамики существуют проблемы, связанные с использованием в технологическом процессе воды, требующей очистки для возвращения в процесс, а также с образованием неутилизируемых твердых отходов (бой бракованных изделий, вышедшие из употребления гипсовые формы, упаковка и пр.).

Отдельное внимание необходимо уделять шуму, сопровождающему работу оборудования для транспортировки (конвейерные и прочие транспортеры), измельчения (дробилки и мельницы), сепарации, сушки и обжига (вентиляторы), послеобжиговой обработки (шлифовальные и пр. станки) и пр. Факторы воздействия на окружающую среду, возникающие при производстве керамики, отражены в таблице 4.

Таблица 4. Факторы воздействия производства керамических изделий на окружающую среду (по ИТС 4-2015 «Производство керамических материалов» с изменениями и дополнениями)

Стадии технологического процесса	Воздействие на компоненты ОС			Шум (работа оборудования)
	воздуха (образование выбросов ЗВ при технологических операциях в процессе)	воды (использование в процессе и образование сточных вод)	почвы (образование отходов производства и технологических потерь, преимущественно в виде пыли)	
Дробление	X	–	X	X
Сухой помол и смешение	X	–	X	X
Мокрый помол и смешение	–	X	–	X
Рассев / классификация	X	–	X	X
Перемещение сырья	X	–	X	–
Хранение в силосах	X	–	–	–
Литьевой шликер	–	X	–	–
Масса для пластического формования	–	X	X	–
Жесткая формовочная масса (формование обточкой)	–	X	X	–
Пресс-порошок, подготовка сухим способом	X	X	X	X
Пресс-порошок, распылительная сушка	X	X	X	X
Грануляция	X	–	–	X
Шликерное литье	–	X	–	–
Пластическое формование	–	X	X	–
Формование обточкой	–	–	X	–
Прессование	X	–	X	X
Оправка	X	X	X	–
Сушка	X	–	–	X
Глазурование	X	X	X	–
Ангобирование	X	X	X	–
Нанесение декора	X	X	X	–
Обжиг	X	–	–	X
Послеобжиговая обработка	X	X	X	X
Хранение материалов	X	–	–	–

Примечания

«X» — значимое воздействие на ОС.

«–» — незначимое воздействие или практическое отсутствие такового.

В таблице 5 представлено сравнение подотраслей производства керамических изделий с позиции энергопотребления на тонну готовой продукции, а в таблице 6 — с точки зрения таких ключевых показателей, как энерго-, ресурсо-, трудоемкость и экологические угрозы. Такие отрасли, как производство огнеупоров, технической керамики, посуды, имеют большой потенциал в разработках энерго- и ресурсоэффективных технологий. Производства строительных материалов, прежде всего кирпича и плитки, а также огнеупоров требуют современного экологического сопровождения технологий.

Для производства того или иного массового керамического продукта за редким исключением используют технологии, разработанные в последние 50 лет, то есть в целом технологию керамики можно назвать довольно консервативной. Однако вызовы времени, и прежде всего в области энергетической и экологической эффективности, заставляют более интенсивно работать над снижением энергозатрат в обжиге керамической продукции и повышать функциональность изделий.

Примером решений в области повышения энергоэффективности производства и эксплуатации строительной керамики является переход от выпуска рядового строительного кирпича с пустотностью 30 %, столь распространенного еще во второй половине XX в., к выпуску многощелевых поризованных блоков и в последнее время — керамических блоков с минеральной теплоизоляцией. Этот переход осуществлялся в связи с резким повышением требований к эффективности теплоизоляции кирпичных стен (рис. 26, табл. 7).

Таблица 5. Сравнение подотраслей производства керамических изделий/материалов по удельному энергопотреблению

Подотрасль	Удельное энергопотребление, ГДж/т	
	Отечественные предприятия (на 2015 г.)	Европейские производители (по годам)
Кирпич	(1,6–1,8) ... (3,0–4,2)	2,3 (2003) ... 2,6 (2017)
Плитка	(3,2–4,5) ... (8,5–9,8)	5,6 (2003) ... 6,5 (2017)
Сантехника	25,3–31,2	21,9 (2003)
Посуда	40–80	45,2 (2003)
Огнеупоры		5,6 (2003)
— динасовые	~ 3,5	
— шамотные	6–7	
— магнезиальные	~ 12	
Техническая керамика	~ 30	50,4 (2003)

Таблица 6. Сравнение подотраслей производства керамических изделий по ключевым показателям

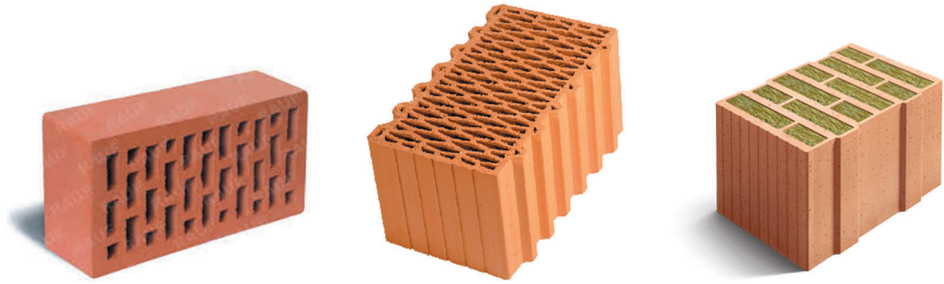
Подотрасль	Энергоемкость		Ресурсоемкость			Экологичность		Трудоемкость	
	Уд. затраты*	Доля в себестоимости, %	Количество компонентов	Дороговизна компонентов	Доля в себестоимости, %	Выбросы пыли**	Выбросы оксидов в дымовых газах***	Количество стадий	Степень автоматизации
Кирпич	Низкие + +	до 50	Мало + +	Низкая + +	до 20	Средне –	Много –	Немного +	Средняя +
Плитка	Средние +	до 25	Много –	Средняя +	30–50	Много – –	Много –	Много –	Высокая + +
Сантехника	Высокие –	до 20	Немного +	Средняя +	до 50	Средне –	Мало +	Немного +	Средняя +
Посуда	Очень высокие – –	до 30	Много –	Высокая – –	до 30	Мало +	Мало +	Много –	Малая –
Огнеупоры	Высокие –	10	Немного +	Высокая – –	до 70	Средне –	Очень много – –	Немного +	Средняя +
Техническая керамика	Очень высокие – –	–	Немного +	Очень высокая – – –	–	Средне –	Мало +	Много –	Высокая ++

Примечания

* Низкие — 1000–3000, средние — 2200–3900, высокие — 4000–11 000, очень высокие — 12 000–25 000 кДж/кг.

** Мало — 1–5, средне — 5–80, много — 100–1500 мг/кг продукта.

*** Мало — до 120, много — 120–300, очень много — до 480 г/т продукта.



а *б* *в*

Рис. 26. Разные поколения теплоизоляционной керамики:
а — пустотелый кирпич; *б* — поризованный блок;
в — блок, наполненный минеральной теплоизоляцией

Таблица 7. Зависимость теплопроводности от формата кирпича

Свойства кирпича	Пустотелый кирпич	Блок (камень) поризованный	Блок (камень) с минеральной теплоизоляцией
Формат	1	12,35	10,7
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,22	0,18	0,07

Переход к выпуску крупноформатной поризованной керамики с использованием в качестве порообразующей выгорающей добавки отходов деревообработки привел к снижению количества глинистого сырья и топлива для обжига. Затраты на энергию, требуемую для обжига, по сравнению с обычным кирпичом, снижаются с более чем 2,5 ГДж/т до 1–2 ГДж/т.

Однако выбросы газообразных веществ при использовании газообразователей возрастают, что требует как коррекции исходного состава глинистого сырья с целью связывания образующих кислых газообразных оксидов (введение кальцийсодержащего сырья), так и использования методов очистки отходящих газов «на конце трубы».

Одна из наиболее динамично развивающихся технологий — технология керамической плитки — претерпела в последней четверти XX в. существенные изменения: в течение 10–15 лет была повсеместно внедрена технология скоростного обжига плитки в роликовых печах, разработанная советскими инженерами. Стадии прессования полуфабриката, его транспортировки, сушки, обжига и (для глазурованных плиток) глазурования и декорирования, сортировки и упаковки были объединены в составе автоматизированных поточных линий.

Технология отвечала самым передовым требованиям энергосбережения, остающимся актуальными до сих пор, и обладала следующими преимуществами:

– существенное сокращение цикла обжига с 20–30 ч до менее чем 1 ч;
– ликвидация огнеприпаса (вагонеток, огнеупорных стоек и плит), используемого для обжига;
– сокращение энергозатрат на сушку и обжиг (для пористых плиток и керамогранита соответственно) с 3500–3900 кДж/кг до менее чем 2900 кДж/кг;
– сокращение объема отходящих (дымовых) газов — с 15000 м³/ч до 10000–13000 м³/ч;
– полная автоматизация основного производственного процесса.

Следующим существенным этапом совершенствования современной технологии керамической плитки должен быть ее переход на сухой способ подготовки массы вместо используемого сейчас мокрого (шликерного) способа. Известно, что энергозатраты на распылительную сушку составляют 35–40 % от общих затрат энергии. Кроме того, сушка в башенных распылительных сушилках сопровождается значительными выбросами оксидов углерода.

Сравнение двух способов подготовки и примерных энергозатрат при их реализации приведено в таблице 8.

Таблица 8. Сравнение основных стадий технологии производства керамики

Стадия технологии	Используемое оборудование	Использование воды, м³/т	Затраты энергии (электроэнергия), кВт·ч/т	Затраты энергии (топливо), кВт·ч/т	Выбросы пыли, г/кг	Выбросы CO, кг/т
Мокрый способ подготовки пресс-порошка						
Мокрый помол	Шаровые мельницы	0,45–0,50	38–40	–	10–20*	–
Распылительная сушка	Башенная распылительная сушилка		500–550	5–10*	85–90	–
Сухой способ подготовки пресс-порошка						
Сухой помол	Маятниковые или молотковые мельницы	0,12–0,16	32–38	111–117	40–60*	29–35
Гранулирование	Грануляторы с увлажнением					
Сокращение затрат, %	–	–	–	–	–	–

* Указаны неорганизованные выбросы пыли, намного превышающие организованные.

Данные, представленные на рисунке 27, убедительно показывают перспективность использования сухого способа подготовки пресс-порошка, однако сейчас широко применяется мокрый способ, обеспечивающий высокую однородность продукта.

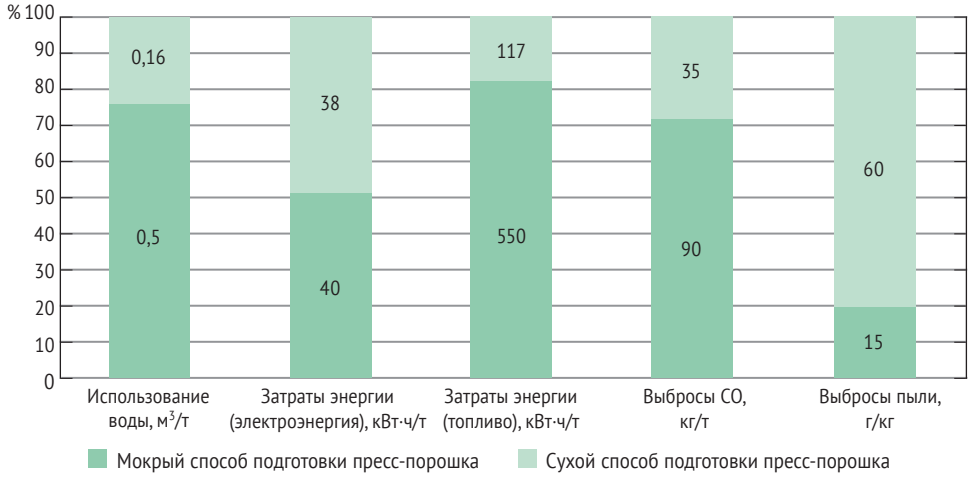


Рис. 27. Сравнение технологий приготовления пресс-порошка для формования керамической плитки сухим и мокрым способами

Сравнение технологических процессов с применением эксергетического анализа

В производстве изделий из керамики находят применение и электрическая, и тепловая энергия, причем последняя занимает главенствующее положение в структуре энергозатрат. Доля электрической энергии не превышает 30 % общего потребления. Основная доля потребления электрической энергии приходится на двигатели и приводы, устройства транспортировки (насосы, транспортеры), нагреватели, вытяжные вентиляторы, дымососы и системы освещения, которые все вместе потребляют более 90 % электрической энергии.

Важными особенностями отрасли производства керамических изделий является использование почти исключительно неэнергетического сырья, преимущественно эндотермические необратимые процессы, неизбежно высокое удельное энергопотребление для достижения требуемых температур сушки и обжига (табл. 9) и столь же неизбежно высокие потери эксергии, обусловленные необратимостью сгорания топлива. В производственном процессе применяют обширный парк технологического оборудования, в том числе высокотемпературного, с различными показателями энергоэффективности. Например, в производстве санитарно-технических изделий используют печи трех конструктивных типов — непрерывные туннельные и роликовые и периодического действия камерные с выкатным подом, удельное энергопотребление которых различается в 2–4 раза.

Таблица 9. Технико-эксплуатационные данные и производительность печей различных типов в производстве санитарно-технических изделий

Тип печи	Температура обжига, °С	Продолжительность обжига, ч	Удельное энергопотребление, ГДж/т	Производительность, т/ч
Традиционная туннельная печь	1230–1270	16–24	9,1–12,0	0,8–1,0
Современная туннельная печь с легковесной волокнистой теплоизоляцией	1230–1260	10–18	4,2–6,7	1,0–2,0
Роликовая печь	1230–1260	8–12	3,5–5,0	0,8–1,0
Современная камерная печь с выкатным подом, первичный обжиг	1240–1260	12–23	9,2–11,3	5–15*
Современная камерная печь с выкатным подом, «лечка» изделий	1180–1220	12–23	8,3–10,4	5–15*

* Т/цикл.

Структура тепловых потерь при обжиге керамики показана на рисунке 28.

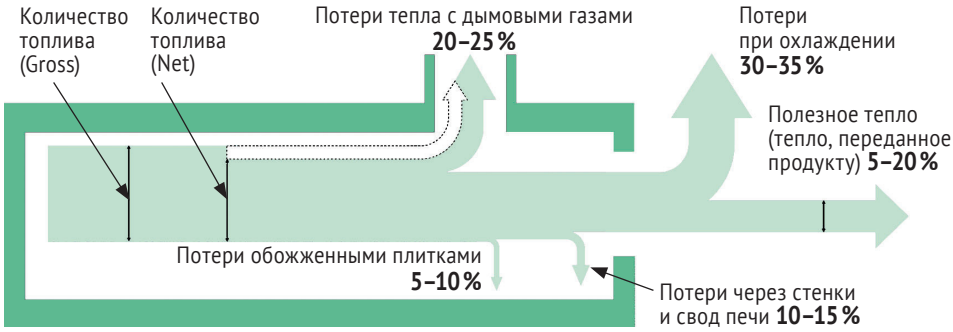


Рис. 28. Тепловые потери в современной туннельной печи

Все это заметно усложняет проведение эксергетического анализа технологического процесса производства керамики в целом. Дополнительно усложняет выполнение расчетов тот факт, что полезным эффектом процесса на каждом технологическом переделе является не энергия (работа или тепло), а изменение качества обрабатываемого продукта. Тем не менее

еще в 1970-х гг. были выполнены исследования, результаты которых позволили выявить возможно устранимые источники потерь эксергии и легли в основу совершенствования конструкции печей. В таблице 10 показан выполненный в 1975 г. эксергетический баланс туннельной печи. Расчеты выполняли для туннельных печей, применяемых в производстве основных огнеупоров (высота канала 0,75 и 1,1 м), хозяйственно-бытовой керамики и строительных изделий.

Показано, что основные потери эксергии обусловлены необратимостью процессов, протекающих при обжиге, подачей холодного воздуха в зону предварительного нагрева и резким различием температур продукта и воздуха в зоне охлаждения. Более низкая энергоэффективность печи 0,75 м высотой связана с более высоким газообменом с окружающей средой за счет уменьшенного (примерно на $^1/_3$) поперечного сечения канала при той же тепловой нагрузке. Термодинамическая эффективность туннельных печей для обжига различных видов керамических изделий приведена в таблице 11.

Очевидно, наиболее значимые потери эксергии вовне происходят через футеровку (63–70 %), из них свыше 70 % — через свод печи, их можно устранить путем совершенствования теплоизоляции и за счет отказа от огнеприпаса, в первую очередь вагонеток. Эти данные находятся в хорошем согласии с представленными в таблице 9 значениями удельного энергопотребления для туннельных и в особенности роликовой печей.

Эксергетический анализ современных роликовых печей, применяемых в производстве напольной и облицовочной плитки, показывает несколько лучшие результаты. Расчет был сделан для промышленной одноярусной модульной роликовой печи длиной 112,7 м, выполненной из 51 модуля (2,21 м длиной каждый), размещенной внутри помещения цеха. Производительность печи составляла 2,144 кг/с по обожженной продукции. Обогрев производили сжиганием природного газа в 168 горелках с использованием внешнего воздуха комнатной температуры в качестве окислителя, подачу газа и воздуха осуществляли через разные влеты.

Зоны обжига и охлаждения в печи разделены стенкой. Обожженные керамические плитки за время их прохода через печь охлаждали до практически комнатной температуры в три этапа. На первом и на третьем воздух из окружающей среды подавали непосредственно в печь, в интервале температур между 600 и 500° С охлаждение вели более мягко в силу протекания при температуре 573° С полиморфного перехода кварца, которое сопровождается значительным объемным эффектом и может привести к растрескиванию изделий.

Горячие печные газы выводили за пределы цеха по дымовой трубе. Выбросы дымовых газов осуществлялись через единственный дымоход в начале печи, состав дымовых газов определяли экспериментально. Температуру дымовых газов снижали путем разбавления их воздухом извне.

Эксергетический баланс роликовой печи для обжига керамической плитки приведен в таблице 12, а на рисунке 29 показаны энергетическая (*а*) и эксергетическая (*б*) диаграммы Санкей для процесса обжига.

Таблица 10. Эксергетический баланс высокотемпературной туннельной печи

Статья баланса	Приход/расход эксергии для печи высотой			
	0,75 м		1,1 м	
	МДж/т	%	МДж/т	%
Приход эксергии с топливом	6327	100	3881	100
ИТОГО	6327	100	3881	100
Расход эксергии				
С воздухом:				
– подача в сушило	239	3,8	130	3,3
– потери	38	0,6	42	1,1
На сушку продукта	8	0,1	8	0,2
Потери:				
– в окружающую среду	1783	28,2	1365	35,2
– с дымовыми газами	548	8,7	201	5,2
– с футеровкой вагонеток	209	3,3	176	4,5
– с садкой	4	0,1	25	0,6
– внутренние потери на необратимость процессов в печи	3498	55,2	1934	49,9
ИТОГО	6327	100,0	3881	100,0

Таблица 11. Термодинамическая эффективность туннельных печей

Зона печи	Эффективность (числитель) и степень обратимости процессов в печи (знаменатель)			
	Печь для обжига основных огнеупоров высотой		Печь для обжига фарфора, 3,09 м высотой	Печь для обжига строительной керамики
	0,75 м	1,1 м		
Предварительный подогрев и обжиг	0,32/0,52	0,44/0,75	0,35/0,60	0,65/0,52
Охлаждение	0,34/0,94	0,23/0,79	0,18/0,61	0,32/0,57
Печь в целом	0,26/0,45	0,32/0,50	0,27/0,41	0,50/0,47
Температура обжига, °С	1740	1710	1400	1000

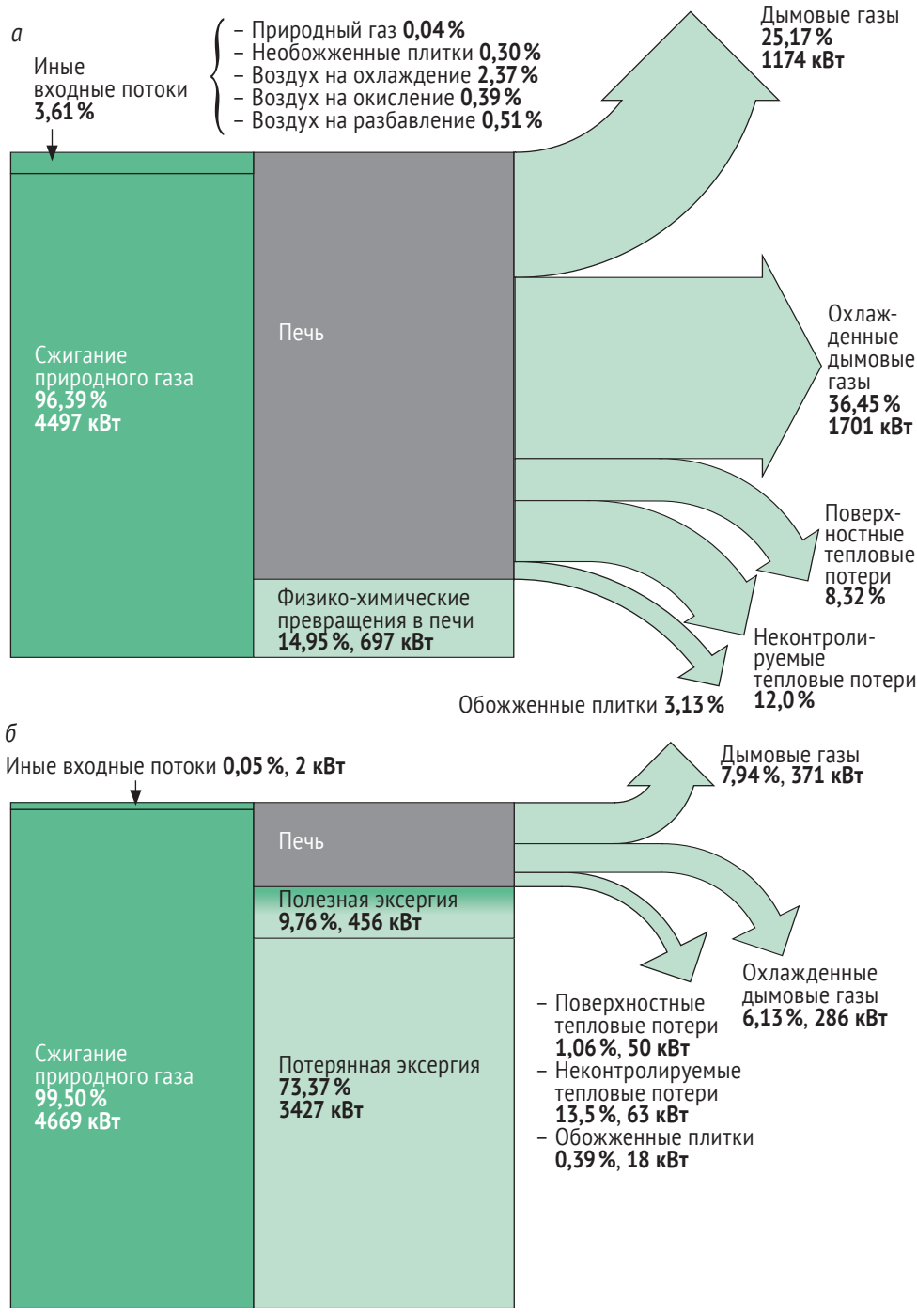


Рис. 29. Диаграмма Санкей для процесса обжига керамической плитки:
а — энергетическая; *б* — эксергетическая

Таблица 12. Эксергетический баланс одноярусной роликовой печи

Статья баланса	Эксергия, кВт			Вклад, %
	Физическая	Химическая	Общая	
Приход эксергии (входные потоки)				
Топливо (природный газ)	–	4669	4669	99,95
Воздух на окисление	0,26	–	0,26	0,01
Воздух на охлаждение	1,60	–	1,60	0,03
Воздух на разбавление	0,34	–	0,34	0,01
Необожженные плитки	0,19	–	0,19	0,00
ИТОГО	2,39	4669	4671	100
Расход эксергии (выходные потоки)				
Дымовые газы	291	80	371	
Обожженные плитки	18	–	18	
Охлажденные дымовые газы	286	–	286	
Поверхностные тепловые потери	50	–	50	
Неконтролируемые тепловые потери	63	–	63	
ИТОГО	708	80	788	
Расход эксергии (потери на необратимость)				
Физико-химические превращения в печи	–	456	456	10
Иные потери в печи	–	–	3427	73
ИТОГО	–	456	3883	83

Главные источники потерь на необратимость в рассматриваемой печи слагаются из: сжигания природного газа (41 %), теплообмена при охлаждении обожженной плитки (21 %) и теплопередачи через стены и свод печи (21 %). Основное влияние на эти показатели оказывают тип топлива и температурно-временной режим работы печи. Повысить энергоэффективность данной печи без привлечения дополнительных инвестиций можно, применяя следующие решения:

– оптимизировать подачу воздуха на окисление топлива. В печах такого типа главной причиной потерь эксергии является сжигание природного газа; их можно уменьшить, снижая подачу избыточного воздуха и используя предподогрев реагирующих веществ. Впрочем, эти меры дают возможность снизить только часть потерь эксергии: исследованная печь работала с коэффициентом избытка воздуха 1,40, при уменьшении данного коэффициента до 1,10 потери эксергии снижаются всего на 10 %;
– оптимизировать подачу воздуха на охлаждение. Потери эксергии при охлаждении обожженной плитки можно снизить, оптимизируя количество подаваемого воздуха. В исследуемой печи удельный расход охлаждающего воздуха составлял 6,2 кг/кг обожженной плитки. Уменьшив это соотношение до 4, при условии, что такое снижение допускается системой в целом, можно снизить потери эксергии при охлаждении на 11 %. Эксергия

охлажденных дымовых газов при такой величине удельного расхода возрастает на 71 % за счет повышения их температуры, кроме того, повышается ее качество; все это будет способствовать рекуперации тепла путем применения мер по энергосбережению.

Аналогичные результаты в части потерь эксергии показывает и анализ второго по энергоемкости технологического передела — сушки. В таблице 13 рассмотрен эксергетический баланс камерного сушила для керамического кирпича. Расчет выполнен по удельным затратам тепла на 1 кг испаренной влаги для промышленной камерной сушильной установки предприятия, выпускающего кирпич габаритными размерами 250 × 120 × 65 марок М-300, 150, 125, 100, 75; в качестве полезного эффекта сушки приняты затраты эксергии на удаление влаги из материала.

Сушку кирпича-сырца производили круглосуточно в камерном сушиле единовременной емкостью 168 тыс. кирпичей дымовыми газами, полученными при сжигании генераторного газа, производимого из каменного угля. Влажность кирпича, поступающего в сушила, — 18–20 %, после сушки — 8–10 %.

Таблица 13. Эксергетический баланс камерного сушила для сушки керамического кирпича

Статья баланса	Приход/расход эксергии	
	Испаренная влага, кДж/кг	%
Приход эксергии с топливом	29773	100
ИТОГО	29773	100
Расход эксергии		
Потери при горении	10793	36,3
Потери при смешении продуктов сгорания с воздухом	9663	32,5
Потери в окружающую среду (суммарные)	1121	3,8
Потери на испарение влаги	2140	7,2
Потери на нагрев материала	522	1,8
Потери при смешении паров влаги с сушильным агентом	1078	3,6
Потери, обусловленные гидравлическим сопротивлением установки	734	2,5
Потери вследствие необратимости процессов тепломассообмена	2060	6,9
Потери эксергии с уходящими газами	1662	5,4
ИТОГО	29773	100

Результаты эксергетического анализа показывают, что степень использования эксергетического потенциала сушильного агента очень низкая, его эксергетический КПД равен 7,2 %. При этом суммарные потери, обусловленные как способом ведения самого процесса, так и его режимными параметрами, более чем вдвое превышают полезно используемый эксергетический потенциал процесса.

ОТХОДЫ И ВТОРИЧНЫЕ РЕСУРСЫ

В данном разделе представлено описание образующихся в производстве керамических изделий отходов и вторичных ресурсов, а также технологии их переработки и основные направления использования (табл. 14).

Таблица 14. Выбросы основных загрязняющих веществ, сбросы и технологические отходы в производстве керамических изделий

Наименование отходов	Место образования отходов	Класс опасности	Физико-химическая характеристика отходов	Периодичность образования отходов	Использование отходов	Способ удаления отходов
Пыль	Организованные и неорганизованные источники на стадиях подготовки сырья, массоподготовки, формования, сушки, обжига, послеобжиговой обработки	3	Аэрозоль минеральных частиц фракции <0,063 мм, содержащих SiO_2, силикаты, алюмосиликаты	Постоянно	Возврат в технологический процесс (где возможно)	По дымоходу
Печные газы	Обжиг	3	Оксиды азота NO_x в пересчете на NO_2	Постоянно/периодически, в зависимости от принятого режима работы печей	Нет	По дымоходу
		3	Оксиды серы SO_x в пересчете на SO_2	Постоянно/периодически, в зависимости от принятого режима работы печей	Нет	По дымоходу
		4	Монооксид углерода	Постоянно/периодически, в зависимости от принятого режима работы печей	Нет	По дымоходу

Таблица 14 (окончание)

Наименование отходов	Место образования отходов	Класс опасности	Физико-химическая характеристика отходов	Периодичность образования отходов	Использование отходов	Способ удаления отходов
Сточные воды	Подготовка сырья (роспуск глины), глазурование, ангобирование, мокрая шлифовка, смыв материалов при очистке оборудования (смесителей, установок для нанесения глазури и ангоба, форм)	4	Водные суспензии мелкодисперсных взвешенных частиц глинистых минералов, ангоба, глазури	Периодически	Возврат в технологический процесс (где возможно)	Очистка и сброс в водные объекты
Технологические отходы	Формование, сушка, обжиг	4	Отходы формования, оправки, сушки полуфабриката, брак изделий	Постоянно	Возврат на стадию подготовки сырья, передача в смежные отрасли промышленности (строительная, дорожное строительство)	Вывоз для захоронения
	Ремонт печей и сушил	4	Отработанные огнеупорные изделия	Периодически	Нет	Вывоз для захоронения

ПРОГНОЗ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ

Ускорение научно-технического прогресса, связанное с бурным развитием информационных технологий, и острая необходимость перехода к новому технологическому укладу, основанному на энергоэффективности, ставят перед производствами керамических изделий ряд важных задач.

Общие тенденции в развитии технологии керамики следующие:

– снижение энергозатрат при обжиге за счет сокращения цикла обжига и снижение температуры за счет модификации составов, совершенствования техники обжига (прежде всего для строительной, хозяйственно-бытовой керамики), применения новых физических принципов спекания (для технической керамики);
– снижение количества использованного сырья за счет модификации формы изделия (уменьшения массы и совершенствования конструкции) и использования композиционных материалов;
– повышение функциональности керамических материалов за счет совершенствования их состава и структуры (использование наноматериалов, создание керамоматричных композитов и пр.), а также оптимизации формы изделий.

Основные тенденции в технологиях:

– кирпича — разработка высококачественных керамических материалов за счет тщательной переработки компонентов сырья, энергосбережение за счет использования в качестве значительных компонентов сырья техногенных отходов, интенсификации сушки и обжига, оптимизации конструкции и уменьшения массы изделий (сокращение выпуска полнотелого кирпича), роботизация производства;
– керамических плиток — увеличение их форматов, расширение возможностей декора, наносимого способом цифровой печати, снижение энергопотребления и уровня выбросов за счет однократного обжига, отказа от дополнительного декоративного обжига и перехода на сухой способ подготовки массы;
– посуды — компьютерное моделирование форм, изготовление литейных форм и капов с помощью фрезеровальных центров с ЧПУ, использование скоростного обжига, применение менее вредных компонентов для декорирования изделий, использование технологии литья под давлением в пластиковые формы и изостатического прессования;
– керамических санитарно-технических изделий — компьютерное моделирование форм, увеличение доли изделий, производящихся с помощью литья под давлением в пластиковые формы, сокращение цикла обжига, роботизация тяжелых и вредных операций (транспортировка, оправка, глазурование);
– огнеупоров — увеличение доли безобжиговых огнеупоров, в том числе огнеупорных бетонов, компьютерное моделирование дизайна огнеупорной кладки и агрегатов в целом с целью продления срока их службы, использование глубокой переработки низкокачественного сырья с целью

достижения приемлемого качества продукции, увеличение доли утилизации огнеупоров, отслуживших срок, снижение энергозатрат путем разработки прогрессивных способов производства. В целом возрастают требования к качеству огнеупорной продукции;

– технической керамики — использование новых классов сырьевых материалов (в частности нанопорошков), применение компьютерных программ инженерного анализа для повышения функциональности изделий, использование аддитивных технологий. Из-за высокой энергоемкости производства постоянное внимание должно уделяться снижению температур обжига изделий и оптимизации его режима.

РОЛЬ ОТРАСЛИ В ЭКОНОМИКЕ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ И МИРА

Производство керамических изделий занимает самостоятельное и стабильное место, прежде всего, в строительном секторе экономики. Это производство мелкоштучных керамических материалов (керамический кирпич и плитка).

Примером зависимости развития строительной отрасли и производства строительных материалов от политико-экономических проблем, переживаемых страной, служит динамика выпуска строительного керамического кирпича в СССР и Российской Федерации за последние сто лет (рис. 30). Спады в его производстве были связаны с Гражданской и Великой Отечественной войнами, рост — с возрождением промышленности. Производство достигло своего максимума в 70–80-е годы XX в. и после ликвидации СССР вплоть до конца 90-х испытывало стремительное падение.

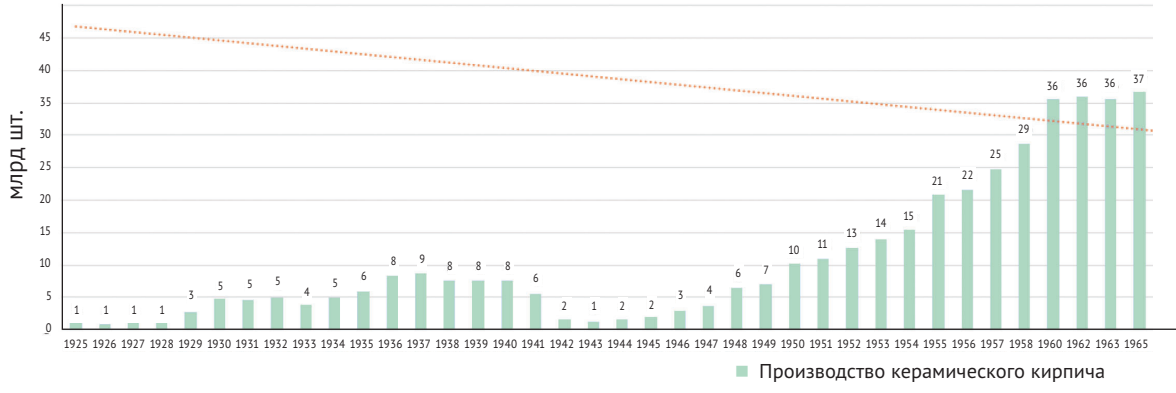


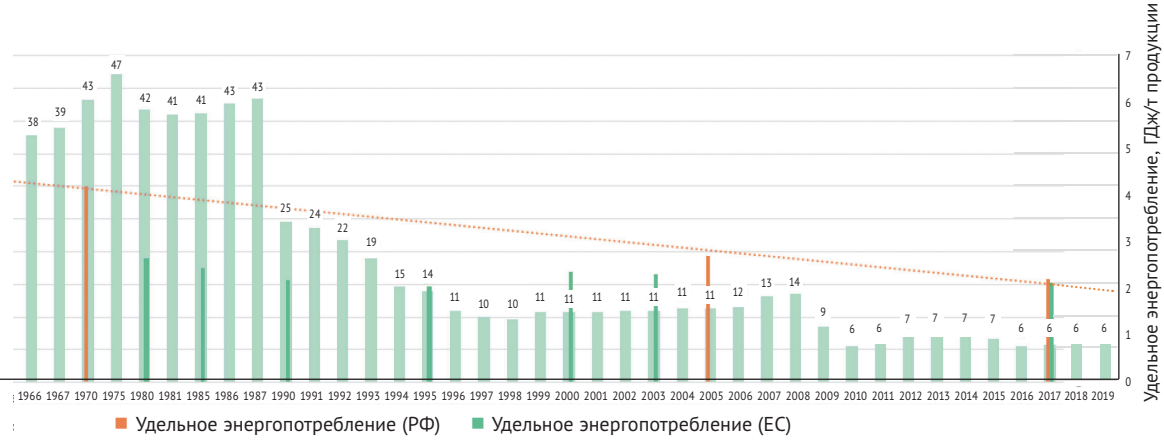
Рис. 30. Динамика производства керамического

Таблица 15. Производство основных видов прочей неметаллической минеральной продукции в Российской Федерации (по данным Росстата)

Наименование продукции	Годы		
	2017	2018	2019
Плитки керамические глазурованные для внутренней облицовки стен, млн м^2	76,2	71,2	68,0
Плитки керамические фасадные и ковры из них, тыс. м^2	7606	8976	9547
Плитки керамические для полов, млн м^2	97,7	101,0	105,0
Кирпич керамический неогнеупорный строительный, млрд условных кирпичей	5,8	5,6	5,8

Производство кирпича в течение последних 10 лет стабилизировалось на уровне 6–7 млрд шт. условного кирпича в год (в последние 3 года — на уровне 5,6–5,8 млрд шт.), тогда как производство керамической плитки, несмотря на существенные временные спады, десятилетиями имеет тенденцию к росту (в России от менее 100 млн м^2 в год в 2000–2005 гг. до около 180 млн м^2 в последние годы, рис. 31, *б*). При этом производство фасадных плиток и плиток для полов (керамогранита) растет, плиток для внутренней облицовки стен — сокращается.

В производстве хозяйственно-бытовой керамики, представленном посудой и санитарно-техническими изделиями, имеются разные тенденции — если производство посуды по-прежнему находится в стадии стагнации (на долю российских производителей приходится всего около 20 % рынка), то производство керамической сантехники, подобно производству плитки, в последние 15 лет показывает небольшой, но устойчивый рост (от менее 10 до более 15 млн шт. в год) с закономерными спадами в кризисные годы.



кирпича (СССР и Российская Федерация)

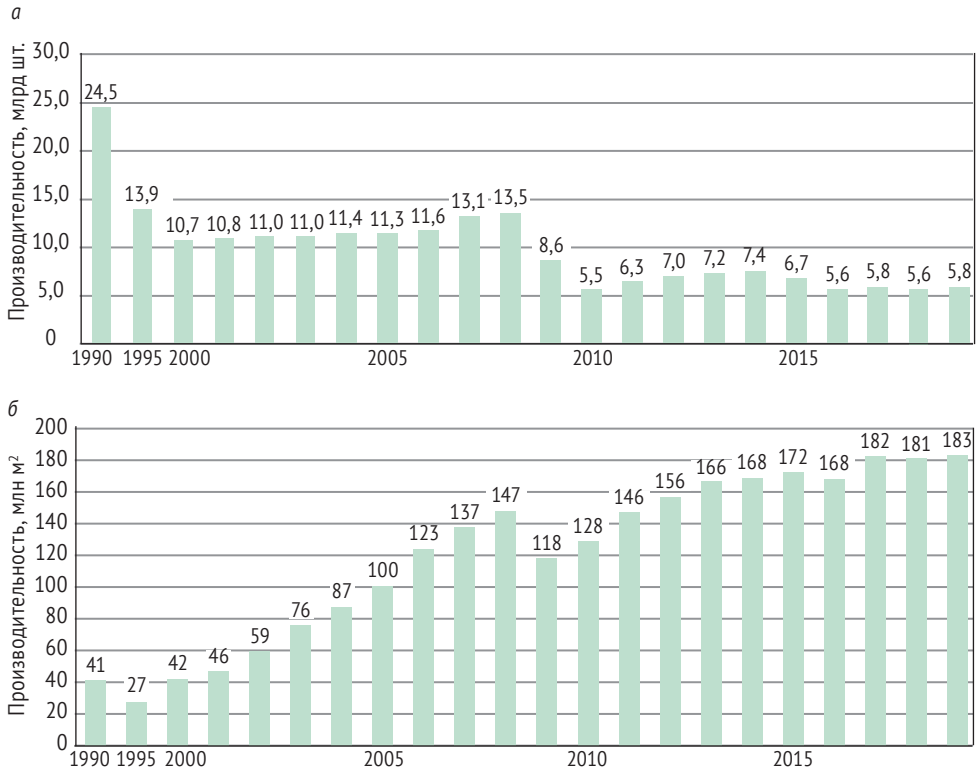


Рис. 31. Динамика производства строительных керамических изделий в Российской Федерации (по данным Росстата):
а — керамический кирпич; *б* — керамическая плитка

Производство керамики в мире растет в основном за счет азиатского региона, в котором ведущую роль играет КНР, занимающая первое место в мире по выпуску всех видов керамических материалов (см. рис. 32, где показан пример для керамической плитки), тогда как в Западной Европе, пусть и замедленными темпами, продолжается сокращение производства и перенос его на Восток.

Производство огнеупоров сильно зависит от тенденций развития черной металлургии. В этой подотрасли происходят, скорее, качественные изменения, связанные с перевооружением в целях дальнейшего сокращения потребления огнеупоров на тонну металла. Так, за последние 50 лет потребление огнеупоров на 1 т выплавленной стали сократилось в пять раз.

Производство огнеупоров в Европе, США и Японии сокращается, в КНР, наоборот, наблюдается обратная тенденция. Возрастает зависимость производств от наличия качественного сырья. В России возрастает доля использования отечественных огнеупоров.

Производство технической керамики связано с такими наукоемкими отраслями, как электроника, машиностроение, оборонная, авиационная

и космическая промышленность. Производство керамических и керамоматричных композиционных материалов занимает небольшое место в общем объеме производящихся керамических изделий и сосредоточено на небольшом ряде предприятий, в том числе малых.

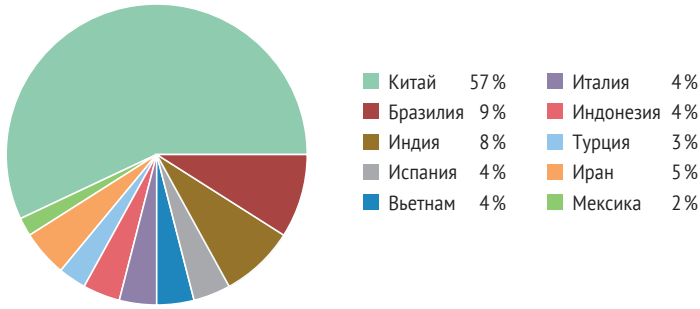


Рис. 32. Мировая динамика производства керамической плитки в 2019 г.

В мировой экономике сектор производства керамических изделий в последние 25 лет претерпел изменения: на первое место в стоимостном выражении вышло производство изделий технической керамики, на второе — керамической плитки, производство кирпича и черепицы переместилось на третье место.

Наибольший рост, по различным оценкам, в стоимостном выражении наблюдается в области выпуска технической керамики различного назначения, однако оценить ее рынок не представляется возможным, прежде всего, из-за разнообразия видов и областей назначения выпускаемых материалов.

Из строительных материалов устойчивый рост с падением его темпа в последние три года показывает керамическая плитка.

В таблице 16 показаны оценки уровня производства керамики различных видов в мире и Российской Федерации. Приблизительность оценок объясняется отсутствием доступных объективных статистических данных.

Таблица 16. Место Российской Федерации в мировом производстве основных видов керамики

Подотрасль производства керамики	Мировое производство, млн шт.	Производство в РФ, млн шт.	Доля РФ, %
Кирпич	1 465 000,0 (2017)	5800,0 (2019)	0,4
Плитка	12 359,0 (2016)	180,0 (2019)	1,0
Сантехника	349,3 (2014)	15,8 (2019)	4,0
Посуда	12 000,0 (2017)	18,4 (2015)	0,1
Огнеупоры	46 300,0* (2016)	2566,0* (2015)	6,0**
Техническая керамика	Нет данных	Нет данных	–

* Тыс. т.

** По другим оценкам, доля РФ в мировом производстве огнеупоров составляет 3 %.

Как следует из приведенных данных, экономика Российской Федерации не играет существенной роли в мировом производстве керамики. Потребности отечественного рынка во многих областях, за исключением кирпича и, в последнее время, огнеупоров, во многом удовлетворяются за счет импорта. К тому же на российском рынке присутствуют крупные иностранные производители керамической плитки, сантехники, кирпича.

В целом промышленность, связанная с производством керамических изделий, характеризуется как энерго- и ресурсозатратная без значительного потенциала расширения, но с перспективой качественных изменений с целью увеличения доли современных материалов с высоким уровнем свойств и повышения экономической эффективности и решения экологических проблем.

Отрасль в целом имеет существенные резервы развития за счет увеличения объемов строительства и значительного роста цен на импортную продукцию. С другой стороны, возрастание конкуренции ставит отечественные предприятия перед необходимостью постоянно модернизировать технологию с целью повышения качества продукции и соответствия ее всем, в том числе экологическим, международным требованиям.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Аббакумов В. Г.* Эксергетический анализ туннельных печей / В. Г. Аббакумов // Огнеупоры. — 1975. — № 9. — С. 21–30.
2. *Аббакумов В. Г.* Термодинамическая эффективность туннельных печей / В. Г. Аббакумов, М. С. Глазман // Огнеупоры. — 1975. — № 10. — С. 17–23.
3. *Андрианов Н. Т.* Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — Москва : ООО РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.
4. *Базаров Б. А.* К вопросу возможности применения эксергетического метода для анализа процесса сушки строительных кирпичей / Б. А. Базаров, О. Н. Леликова, О. Н. Онищенко // Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты : сборник материалов XI международной научно-практической конференции (Новосибирск, 14.04.2014). — Новосибирск : Издательство ЦРНС, 2014. — № 11. — С. 123–128.
5. *Бродянский В. М.* Эксергетический метод и его приложения / В. М. Бродянский, В. Фратшер, К. Михалек. — Москва : Энергоатомиздат, 1988. — 288 с.
6. *Гоцци А.* Инновации больших плит начинаются с «минимального формата» / A. Gozzi // Ceramic World Review. Batimat Russia 2017 : русское издание. — 2017. — С. 24–28. — URL: https://www.ceramicworldweb.it/cww-en/magazines/ceramic-world-review-russia-2017/ (дата обращения: 07.11.2021).
7. Динамика производства и потребления керамической плитки в мире // ИНФОкерамика : Информация о керамике. — URL: http://info-ceramica.ru/article/2016-mirovoe-proizvodstvo-keramicheskoy-plitki (дата обращения: 06.11.2021).
8. *Жиронкин П. В.* История и перспективы промышленности керамических строительных материалов в России / П. В. Жиронкин, В. Н. Геращенко, Г. И. Гринфельд // Строительные материалы. — 2012. — Май. — С. 13–18. — URL: https://cyberleninka.ru/article/n/istoriya-i-perspektivy-promyshlennosti-keramicheskih-stroitelnyh-materialov-v-rossii (дата обращения: 26.11.2021).

9. История возникновения кирпича // Архитектура в России. — 2012. — 13 июня. — URL: http://archirussia.com/istoriya-2/istoriya-vozniknoveniya-kirpicha/ (дата обращения: 26.11.2021).
10. *Колина Е.* Российский рынок санитарной керамики постепенно стабилизируется / Е. Колина // INDEX BOX : Marketing & Consulting. — 2018. — 23 марта. — URL: http://www.indexbox.ru/news/rossijskij-rynok-sanitarnoj-keramiki-postepenno-stabiliziruetsya/ (дата обращения: 06.11.2021).
11. *Колина Е.* Мировой рынок строительного керамического кирпича остается стабильным / Е. Колина // INDEX BOX : Marketing & Consulting. — 2018. — 13 июля. — URL: http://www.indexbox.ru/news/mirovoj-rynok-stroitelnogo-keramicheskogo-kirpicha-ostayotsya-stabilnym/ (дата обращения: 06.11.2021).
12. *Коротков А. Н.* Эволюция огнеупорного рынка / А. Н. Коротков // Промышленные страницы Сибири. — 2017. — № 10(123). — С. 10–14.
13. *Малеванный В. А.* Химико-технологическое исследование архитектурной кашинной керамики / В. А. Малеванный // Федоров-Давыдов Г. А. Золотоордынские города Поволжья: Керамика. Торговля. Быт. — Москва : Издательство Московского университета, 2001. — С. 238.
14. Посуда из фарфора в России: настоящее и будущее // Посуда: От профессионалов. Для профессионалов. О профессионалах. — 2010. — № 4. — URL: http://posudainfo.ru/rus/archive/4159/4173.html (дата обращения: 26.11.2021).
15. Производство керамических изделий : Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям 4-2015. — Москва : Бюро НДТ, 2015. — 222 с.
16. Процессы керамического производства / пер. с англ. А. М. Черепанова; под ред. П. П. Будникова. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1960. — 280 с.
17. Распоряжение от 10 мая 2016 года N 868-р [Об утверждении Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года] // Консорциум «Кодекс» : Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. — URL: https://docs.cntd.ru/document/420353735 (дата обращения: 14.11.2021).
18. Российский рынок огнеупоров // Группа компаний «Вира». — 2016. — 14 февр. — URL: https://www.vira.ru/exp/news/detail.php?ID=46292 (дата обращения: 06.11.2021).
19. Российский рынок санитарной керамики (санфаянса) : Аналитический отчет. Демоверсия. — Москва : Abarus Market Research, 2017. — 35 с. — URL: http://www.abarus.ru/cnt/complete/santechnika/santech/103/demo (дата обращения: 06.11.2021).
20. Рынок огнеупоров в России: металлурги переориентируются на отечественные огнеупоры // IndexBox : Marketing & Consulting. — 2016. — 28 июля. — URL: http://www.indexbox.ru/news/rossiyskie-metallurgi-pereorientiruyutsya-na-otechestvennye-ogneupory/ (дата обращения: 06.11.2021).
21. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» // Консорциум «Кодекс» : Электронный фонд нормативно-технической и нормативно-правовой информации. — URL: https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=6560IO (дата обращения: 07.11.2021).
22. *Сентенс Б.* Керамика : Путеводитель по традиционным техникам мира / Б. Сентенс ; пер. Л. В. Вахуркина. — Москва : АСТ-Астрель, 2005. — 216 с.
23. *Смирнов А. Н.* Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов и изделий в условиях трансформации требований металлургов к огнеупорной продукции / А. Н. Смирнов // Современные огнеупоры: ресурсосбережение и применение в металлургических технологиях: сборник научных трудов / под ред. А. Н. Смирнова. — Донецк: Ноулидж, 2013. — С. 5–14. — URL: https://steeltimes.ru/conferences/conferences/2013/refractories/1/1.php (дата обращения: 07.11.2021).
24. Стандартизация и сертификация энергоэффективности предприятий промышленности строительных материалов в России // ecoline.ru. — URL: http://ecoline.

ru/energy-efficiency-standardisation-and-certification-of-the-construction-materials-sector-in-russia/ (дата обращения: 26.11.2021).
25. *Томаев Г. Н.* Резная майоликовая мозаика в архитектуре Средней Азии. — Москва : Государственное издательство литературы по строительству и архитектуре, 1951. — 120 с.
26. Федеральная служба государственной статистики (Росстат) : [сайт]. — URL: https://rosstat.gov.ru/ (дата обращения: 07.11.2021).
27. Advanced Ceramic Products // LSP Industrial Ceramics, Inc. — URL: https://www.lspceramics.com/products/ (дата обращения: 26.11.2021).
28. Ceramic Application — 2021 // The European Ceramic Industry Association. — URL: http://cerameunie.eu/ceramic-industry/applications/ (дата обращения: 26.11.2021).
29. Ceramic industry in India and Indonesia // TELEVISORY : Financial Markets Data. — 2017. — 20 окт. — URL: https://www.televisory.com/blogs/-/blogs/ceramic-industry-in-india-and-indonesia (дата обращения: 07.11.2021).
30. *Ferrer S.* Beyond the energy balance : Exergy analysis of an industrial roller kiln firing porcelain tiles / S. Ferrer, A. Mezquita, V. M. Aguilella, E. Monfort // Applied Thermal Engineering. — 2019. — Vol. 150. — P. 1002–1015. — URL: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.01.052 (дата обращения: 07.11.2021).
31. Growth in the Refractories Industry. Multiple factors are expected to boost demand in the refractories market // Ceramic Industry. — 2017. — 1 March. — URL: https://www.ceramicindustry.com/articles/96135-growth-in-the-refractories-industry (дата обращения: 06.11.2021).
32. *Hamer F.* The Potter's Dictionary of Materials and Techniques / F. Hamer, J. Hamer. — University of Pennsylvania Press, 2015. — 437 p. — URL: https://docplayer.net/178991644-The-potter-s-dictionary-of-materials-and-techniques.html (дата обращения: 06.11.2021).
33. *Kingery W. D.* Ceramic Masterpieces. Art, Structure and Technology / W. D. Kingery, P. B. Vandiver. — New-York ; London : Free Press, 1986. — 339 p.
34. *Oliveira M. C.* Review on Energy Efficiency Progresses, Technologies and Strategies in the Ceramic Sector Focusing on Waste Heat Recovery / M. C. Oliveira, M. Iten, P. L. Cruz, H. Monteiro // Energies. — 2020. — Vol. 13(22). — Art. No 6096. — URL: https://doi.org/10.3390/en13226096 (дата обращения: 07.11.2021).
35. Paving the Way to 2050 // Ceramic Industry Roadmap : Cerame-Unie. The European Ceramic Industry Association. — 2012. — URL: http://cerameunie.eu/topics/cerame-unie-sectors/cerame-unie/ceramic-industry-roadmap-paving-the-way-to-2050/?media=4249&f=Ceramic%20Roadmap%20to%202050%20EN.pdf (дата обращения: 07.11.2021).
36. Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry. — The European IPPC Bureau, 2007.
37. *Reh H.* The Ranking of the European Ceramic Industry in the Ever Increasing Globalisation Process / H. Reh // Ceramic forum international Yearbook. — 2005. — P. 11–24.
38. The real ECO-friendly ceramic tiles body preparation // Manfredini & Schianchi. — URL: http://www.manfredinieschianchi.com/216-2EN-fusion-ceramic-tile-body-preparation-dry-milling.htm (дата обращения: 07.11.2021).
39. World Refractories // Freedonia. Reliable and unbiased industry market research. — URL: https://www.freedoniagroup.com/industry-study/world-refractories-2985.htm (дата обращения: 06.11.2021).
40. World sanitaryware production and exports // Ceramic World Review. — 2015. — Vol. 114. — P. 56–65. — URL: https://www.ceramicworldweb.it/cww-en/statistics-and-markets/world-sanitaryware-production-and-exports/ (дата обращения: 06.11.2021).
41. World sanitaryware production and exports // Tile International. — 2017. — Vol. 1. — P. 70–75. — URL: https://www.ceramicworldweb.it/filealbum/Home/materialicasa/pdf/tile-international/2017/1/070_075%20Statistic%20SANITARI.pdf (дата обращения: 06.11.2021).