

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 546.72

DOI:10.30977/BUL.2219-5548.2018.81.0.57

ПРО ВИКОРИСТАННЯ ТРАВІЛЬНИХ ШЛАМІВ ВИРОБНИЦТВА МЕТИЗІВ ПІД ЧАС ОДЕРЖАННЯ В'ЯЖУЧИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Тарасов В.К., Іванов В.І., Румянцев В.Р., Запорізька державна інженерна академія, Усенко Ю.І., Національна металургійна академія України

Анотація. Розглянуто галузі застосування відпрацьованих відходів травільних відділень виробництва метизів. Запропоновано використовувати шлами травільних відділень для одержання в'язучих будівельних матеріалів. Подано результати виробничих випробувань.

Ключові слова: виробництво метизів, шлами травільних відділень, переробка, будівельний гіпс, випробування, міцність.

Вступ

Наведене повідомлення є продовженням циклу робіт [1–3], які присвячено проблемі використання відходів металургійного виробництва як техногенної сировини для промисловості будівельних матеріалів. Відходи травільних відділень виробництва метизів створюють суттєві проблеми для екології довкілля [4, 5]. Якщо очищені води зазначеного виробництва використовують у зворотному циклі, то шлами, що вміщують солі та луги, спрямовують до відвалів. Їх накопичення супроводжується деградацією родючих земель і забрудненням підґрунтових вод. Тому пошук ефективних технологій використання зазначених шламів має практичний та екологічний інтерес для промисловості.

Аналіз публікацій

Ліквідація відпрацьованих травільних шламів шляхом захоронення у відвалах не відповідає сучасним вимогам мало- та безвідходних технологій. Використання спеціальних полігонів також не вирішує проблему, оскільки висихання шламів супроводжується вивітрюванням та утворенням розчинних солей, які забруднюють довкілля [6–8].

Відомим є застосування вогневої обробки відпрацьованих травільних розчинів, а також обробки гідролізною сірчаною кислотою з одержанням діоксиду сірки та порошкоподібного оксиду заліза (II, III). За достатнього ступеня очищення оксид заліза можна використовувати як пігмент для виробництва барвників, а також для виготовлення активних катодних мас і полірувальних порошоків. Проте забезпечення високого ступеня очи-

щення оксиду заліза супроводжується значними енергетичними витратами.

Для одержання придатних для подальшого використання шламів травільних відділень виробництва метизів здійснюють їх стандартну нейтралізацію з наступним видалянням частинок розміром більше ніж 5,0 мкм із розчинів. Одержаний гранулований шлак можна застосовувати як будівельний матеріал для автомобільних доріг підвищеної вантажності місцевого рівня.

Такі шлами використовують також як мінеральне додавання під час виробництва якісного цементу [10] шляхом їх глибокого очищення від інших домішок, а також подрібнення до найдрібніших фракцій, що потребує значних капітальних вкладень.

Мета і постановка завдання

Для зниження собівартості продукції виробництва метизів доцільним є використання його відходів – шламів травільних ванн – у промисловості будівельних матеріалів. У такому разі вирішують завдання одержання гіпсових в'язучих матеріалів із додаванням до шихти зневоднених щільних осадів шламів виробництва метизів, а також скорочення енергетичних витрат процесу виготовлення гіпсу.

Головна частина досліджень

До складу шламів травільного відділення ВО «Дніпрометиз» входять 35–40 % дигідрату сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 6–7 % кварцу (SiO_2), а також до 50 % рідкої фази, яка містить 27–28 % сульфату заліза (FeSO_4).

За виробничих умов щільний залишок шламів (кек), який одержують під час очищення стічних вод травильного відділення, направляють на механічне зневоднення (у фільтр-преси типу ФПАКМ-24-45К), далі подають у вальцестрічкові сушарки типу СВС-400/600-6 і спрямовують до відвалів. Осад гідроксиду заліза (II), що утворюється після існуючої нейтралізації, має великі обсяги та гігроскопічність, що призводить до ускладнень під час відділення його від вологи та роботи самої очисної споруди.

У процесі досліджень можливості одержати більш щільний осад шламонакопичувач додатково обладнали розподільним пристроєм, що здійснює подавання повітря та пари. У процесі аерації та наступного нагрівання суспензії частину гідроксиду заліза (II) піддають окисненню та переводять у гідроксид заліза (III), який, реагуючи з гідроксидом заліза (II), що залишився, створює кристалічну сполуку – оксид заліза (II, III).

Випробування показали, що за рН = 9–10 та температури 50–60 °С спостерігають утворення оксиду заліза (II, III) із суттєвим ущільненням осаду (кеку). Як результат, досягали скорочення у 2,5–3,0 рази тривалості фільтрації та зниження на 15–20 % вологості кека. Одночасно кек добре відділяється від фільтрувальної тканини та не потребує додаткового сушіння у вальцестрічкових сушарках.

Шлами, що містять гідроксид заліза (II) після сушіння, а також ущільнені кеки, що вміщують оксид заліза (II, III) після фільтр-пресів, додавали у різній кількості до сировини для виробництва будівельного гіпсу й

одержували дослідні партії зразків. Результати випробувань одержаних зразків подано у табл. 1.

Встановлено, що під час додавання до складу сировини до 10 % шламу, який містить гідроксид заліза (II), одержували продукти із показниками міцності, котрі відповідали будівельному гіпсу другого сорту, а під час додавання до складу сировини до 20 % ущільненого кека з оксидом заліза (II, III), – продукти, показники міцності яких відповідали будівельному гіпсу першого сорту.

Слід зазначити, що додавання шламів, які містять оксид заліза (II, III), частинки якого мають кристалічну структуру та підвищену спроможність до взаємодії з кристалами будівельного гіпсу, призводить до зниження тривалості його тужавіння та підвищення міцності матеріалу.

Уведення шламів, що містять гідроксид заліза (II), призводить до зростання тривалості тужавіння будівельного гіпсу через обволікання дрібнодисперсних зерен гіпсу аморфним гідроксидом заліза, що дещо ускладнює їх наступну агрегацію та супроводжується зниженням міцності матеріалу.

Сучасна технологія виробництва будівельного гіпсу достатньої міцності із додаванням шламів виробництва метизів передбачає їх автоклавну обробку за температури 124,5 °С та тиску 127,7 кПа. Обробку бажано виконувати у рідких середовищах, що дозволяє уникнути додаткового сушіння зазначених шламів і значно скоротити енергетичні витрати на ведення процесу.

Таблиця 1 – Результати випробувань будівельного гіпсу з додаванням травильних шламів метизного виробництва

Доля додавання, %	Температура варіння, °С	Термін тужавіння, хв		Межа міцності за стисканням, Н/мм ²
		початок	кінець	
без додавання шламу				
0	134	8	11	5,8
додавання шламу, що містить гідроксид заліза (II)				
5	142	10	14	4,9
10	142	11	19	4,7
10	142	13	22	4,5
15	142	15	24	3,8
додавання ущільненого кеку, що містить оксид заліза (II,III)				
10	123	5	9	5,9
15	124	6	10	5,7
20	124	7	10	5,5
25	124	12	30	4,0

Примітка. Згідно ДСТУ БА.1.1-36-94: межа міцності на стиск для гіпсу першого сорту – 5,5 Н/мм²; межа міцності на стиск для гіпсу другого сорту – 4,5 Н/мм²; початок схоплювання гіпсу – 4 хв; завершення схоплювання гіпсу – 6–30 хв

Фазовий період обробки в автоклаві використовують для очищення в'язучого матеріалу та зниження домішок, які входять до кристалічної решітки двохводного гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). У такому разі можна змінювати та регулювати форму кристалів напівгідрату гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) шляхом уведення модифікаторів, таких як поташ, зола-відходи теплових електростанцій, сульфат натрію, а також варіювати режимами дегідратації.

Висновки

Виконано аналіз галузей використання відходів травильних відділень виробництва метизів.

Здійснено дослідження можливості використовувати шлами відпрацьованих травильних відходів виробництва метизів для одержання в'язучих будівельних матеріалів.

Результати випробувань одержаних зразків дозволили встановити, що під час додавання шламу, який містить до 10 % гідроксиду заліза (II), до складу шихти одержували гіпс другого сорту, а під час додавання кеку, який вміщує до 20 % оксиду заліза (I, II), – гіпс першого сорту.

Використання зазначених шламів дозволить суттєво зменшити обсяги їх відвалів, а також понизити собівартість гіпсу та, таким чином, поліпшити екологію довкілля.

Література

1. Усенко Ю.И. Низкотемпературная малоотходная технология получения строительного кирпича на основе шламов метизного производства / Ю.И. Усенко, В.И. Иванов, Г. А. Колобов и др. // Нові технології та обладнання по переробці промислових та побутових відходів і їх медико-екологічне забезпечення. – Київ: Знання, 2003. – С. 140–141.
2. Усенко Ю.И. Технология спекания агломерационной шихты с добавками метизного шлама / Ю.И. Усенко, В.И. Иванов, В.К. Тарасов и др. // Переработка энергоресурсных отходов. Проблемы и решения по очистке отходящих газов и теплоутилизации: материалы III научно-практической конференции. – Киев: Знание Украины, 2003. – С. 70–72.
3. Усенко Ю.И. Технологія одержання газозолобетону з використанням шламів травильних розчинів метизних заводів / Ю.И. Усенко, В.И. Иванов, В.К. Тарасов та ін. // Переработка энергоресурсных отходов. Обеспечение экологической без-

опасности: труды VIII научно-практической конференции. – Киев: Знание Украины, 2005. – С. 65–67.

4. Апостолюк С.О. Промислова екологія / С.О. Апостолюк. – Київ: Знання, 2005. – 474 с.
5. Белов С.В. Основы охраны окружающей среды / С.В. Белов. – 2-е изд. – М.: Форум, 2013. – 464 с.
6. Statyuk G. The Wastewater Treatment Systems Modeling by Combined Approach G. Statyuk // SSCHE-2005: Proceedings of 32th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. – Slovakia, 2005. – P. 29–32.
7. Chapman J.L. Ecology / J. L. Chapman, M.J. Reiss. – Cambridge University Press. – 2-n Edition, 2009. – 336 p.
8. Голицын А.Н. Промышленная экология и мониторинг загрязнения окружающей среды / А.Н. Голицын. – М.: Оникс, 2010. – 336 с.
9. Малей О.В. Щодо питання розвитку сучасної системи поводження з відходами в Україні / О.В. Малей, А.О. Ключка // Екологічний менеджмент у загальній системі управління: збірник тез доповідей XIII щорічної всеукраїнської наукової конференції. – Суми: СумДУ, 2013. – С. 91–94.
10. Ермеков Т.Е. Зарубежный опыт применения и выбор инновационных решений утилизации отходов потребления и производства / Т.Е. Ермеков. – Астана: НАНПК, 2012. – 65 с.

References

1. Usenko, Yu.I. (2003). Nizkotemperaturnaya malootkhodnaya tekhnologiya polucheniya stroitel'nogo kirpicha na osnove shlamov metiznogo proizvodstva [Low temperature low-waste technology of building brick making on base of hardware production slimes]. *Novi tekhnolohiyi ta obladnannya po pererobtsi promyslovykh ta pobutovykh vidkhodiv i yikh meduko-ekolohichne zabezpechennya - New technologies and equipments on processing of industrial and domestic wastes and them medical and ecological providing*. Kyiv: Znannya, 140-141 [in Russian].
2. Usenko, Yu.I. (2003). Tekhnologiya spekaniya aglomeracionnoj shykhty s dobavkamy metiznogo shlama [Technology of agglomerated mixture sintering with additions of hardwarw slime]. *Pererabotka ener-*

- goresursov. *Problemy i resheniya po ochildke otkhodyashshikh gasov i teploutilizatsii: materialy III nauchno-prakticheskoy konferencii - Processing of energy-resource wastes. Problems and decisions on cleaning of waste gas and heat-utilization: materials of III scientific and practical conference.* Kiev: Znanie Ukrainy, 70-72 [in Russian].
3. Usenko, Yu.I. (2005). *Tekhnolohiya oderzhannya hazozolobetonu z vykorystanniam shlamiv travyl'nykh rozchyniv metyzykh zavodiv [Technology of gas-asch-concrete making with the use of climes of etchant solutions]. Pererabotka energoresursnykh otkhodov. Obespechenie ekologicheskoy bezopasnosti: Trudy VIII nauchno-prakticheskoy konferencii - Processing of energy-resource waste. Providing of ecological safety: Transactions of VIII scientific and practical conference.* Kiev: Znanie Ukrainy, 65-67 [in Ukrainian].
 4. Apostolyuk, S.O. (2005). *Promyslova ekolohiya [Industrial ecology].* Kyiv: Znannya, 474 [in Ukrainian].
 5. Belov, S.V. (2013). *Osnovy okhrany okruzhayuwej srody [Bases of environment control].* 2-izd. Moscow: Forum, 464 [in Russian].
 6. Statyuk, G. (2005). *The Wastewater Treatment Systems Modeling by Combined Approach.* SSCHE-2005: Proceedings of 32th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. Slovakia, 29-32.
 7. Chapman, J.L., Reiss M.J. (2009). *Ecology.* Cambridge University Press. 2n Edition, 336.
 8. Golicyn A.N. (2010). *Promyshlennaya ekologiya i monitoring zagryaznrniya okruzhayuwej srody [Industrial ecology and monitoring of contamination of environment].* Moscow: Oniks, 336 [in Russian].
 9. Maley O.V., Klyuchka A.O. (2013). *Shchodo pytannya rozvytku suchasnoyi systemy povodzhennya z vidkhodamy v Ukrayini [In relation to the question of development of the modern system of handling with wastes in Ukraine]. Ekologichnyyi menedzhment u zahalnyi systemi upravlinnya: zbirnyk tez dopovideyi XIII shchorichnoyi vseukrayinskoyi naukovoyi konferencii - Ecological management in general control system: collection of theses of lectures of XIII annual allukrainian scientific conference.* Sumy: SumSU, 91-94 [in Ukrainian].
 10. Ermekov, T.E. (2012). *Zarubezhnyyi opyt primeneniya i vybor innovacionnykh reshenij utilizacii otkhodov potrebleniya i proizvodstva [Foreign experience of application and choice of innovative decisions of utilization of wastes of consumption and production].* Astana, NANRK, 65 [in Russian].
- Тарасов В'ячеслав Кирилович, к.т.н., доц., кафедра прикладної екології та охорони праці, tvk1937@ukr.net**
- Іванов Віктор Ілліч, ст. наук. співр., кафедра металургії, 38 061-236-83-02, vitas.1947@mail.ru**
- Румянцев Владислав Ростіславович, к.т.н., доц., кафедра прикладної екології та охорони праці, ruvlad1164@gmail.com**
Запорізька державна інженерна академія, 69006, Україна, м. Запоріжжя, пр. Соборний, 226
- Усенко Юрій Іванович, к.т.н., доц., кафедра теплотехніки та екології металургійних печей, 38 056-723-53-93, ktemp@ktemp.dp.ua**
Національна металургійна академія України, 59600, Україна, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4
- USING PICKLING SLUDGES OF HARDWARE PRODUCTION FOR MAKING CEMENTING MATERIALS**
- Tarasov V., Ivanov V., Rumyantsev V., Zaporozhe State Engineering Academy, Usenko Yu., National Metallurgical Academy of Ukraine**
- Abstract. Problem. There is a problem of utilization of pickling sludges of hardware production. The presence of hazardous wastes of the mentioned sludges causes probability of ecological contamination of soil and atmosphere. The analysis of the known technologies of sludge utilization specifies to their complication, unprofitability and costliness in connection with the necessity of high degree of cleaning and considerable power consumption. The task is to find more rational sludge processing technologies and create a possibility of its extensive application in construction materials industry. Goal. The aim is to solve the task of making alabaster binding materials by adding to the charge water-free dense deposits of*

the sludges of hardware production, and to reduce power consumption of gypsum production process.

Methodology. A number of methods have been used for dehydration of pickling sludges, their drying, increasing sludge density by autoclaving air and steam, producing gypsum by adding to the charge 5–25 % of sludges with the crystals of oxide iron (II, III), durability testing of gypsum and determination of possible sludge content in the charge. The pickling sludges that contain 35–40 % of calcium sulfate and 28 % of iron sulfate are used. **Results.** The technological process for producing gypsum of the first and second class using the sludges of the etching room of plant «Dniprometiz» has been worked out. **Originality.** The technology for cake preparation is improved by using high density sludge of hardware production. The filter-press has been additionally equipped with the distribution device for the supply of air and steam. Crystalline compound of oxide iron (II, III) that improves the coalescence with the gypsum in the process of its production has been obtained. **Practical value.** The technology of making high density cakes of pickling sludges of hardware production is offered. The models and parameters for gypsum production as well as the factors affecting durability of gypsum have been determined. The possibility for wider application of pickling sludges and

substantial reduction of environmental pollution is created.

Key words: hardware production, sludges of etching room, processing, gypsum, durability.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТРАВильНЫХ ШЛАМОВ МЕТИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЯЖУЩИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тарасов В.К., Иванов В.И., Румянцев В.Р.,
Запорожская государственная инженерная
академия,

Усенко Ю.И., Национальная металлургическая
академия Украины

Аннотация. Рассмотрены области применения отработанных отходов травильных отделений метизного производства. Предложено использовать шламы травильных отделений для получения вяжущих строительных материалов. Представлены результаты производственных испытаний.

Ключевые слова: метизное производство, шламы травильных отделений, переработка, строительный гипс, прочность.
