

УДК 627.678.5

УСЕНКО Юрій Іванович ⁽¹⁾, доцент, кандидат технічних наук
КУРІС Юрій Володимирович ⁽²⁾, провідний науковий співробітник, доктор технічних наук
ТАРАСОВ Вячеслав Кирилович ⁽³⁾, доцент, кандидат технічних наук
КУТУЗОВА Інна Олександрівна ⁽³⁾, старший викладач
ПОДДУБЦЕВ Сергій Вікторович ⁽³⁾, аспірант

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ШЛАМІВ МЕТИЗНОГО ВИРОБНИЦТВА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ БУДІВЕЛЬНОГО ГІПСУ

⁽¹⁾ Національна металургійна академія України, м. Дніпро

⁽²⁾ Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ

⁽³⁾ Запорізька державна інженерна академія

Вивчено можливість утилізації відходів шламів травильних відділень метизного виробництва. Викладено результати випробувань розробленої технології одержання будівельного гіпсу. Реалізація запропонованої технології дозволяє не лише запобігати забрудненню навколишнього середовища вищезгаданими відходами, але й отримати економію від їх утилізації.

Ключові слова: метизне виробництво, травильні шлами, переробка, будівельний гіпс, його характеристики

Вступ. Повідомлення є продовженням циклу робіт [1-4], що присвячене проблемі використання відходів металургійного виробництва як техногенної сировини для продукування будівельних матеріалів.

Відомо, що шкідливі викиди травильних відділень метизного виробництва представляють суттєві проблеми для екології навколишнього середовища, оскільки їх накопичення призводить до деградації родючих земель і забруднення підгрунтових вод. Виникає необхідність їх утилізації.

Аналіз досягнень. Відомі наступні напрями утилізації травильних шламів:

1. Ліквідація шляхом захоронення у відвалах [5]. Цей спосіб не відповідає сучасним вимогам маловідходних і безвідходних технологій. Захоронення відходів у світовій практиці не отримало поширення внаслідок дорожнечі через необхідність герметизації відвалів і використання значних площин родючої землі, а також негативної дії на навколишнє середовище. Використання спеціальних полігонів не завжди вирішує проблему, оскільки під час висихання шламів відбувається вивітрювання й утворення розчинних солей, які забруднюють навколишнє середовище [6].

2. Застосування вогневої обробки відпрацьованих травильних розчинів і гідролізної сірчаної кислоти. Окрім сірчистого газу, одержують порошкоподібний оксид заліза, який можна використовувати як червоного пігменту під час виробництва барвників, а також виготовленні

активних катодних мас і поліруючих порошків [7]. Проте при цьому необхідною є висока міра очищення оксиду заліза, що потребує значних енергетичних витрат і завжди вигідно підприємцям за середніх обсягів викидів;

3. Виробництво гранульного шлаку з метизних відходів. Відомо, що серед стічних вод заводів чорної металургії найбільш забрудненими та шкідливими є стоки травильних відділень метизного виробництва [8]. Вони утворюються під час обробки розчинами кислот, головним чином, сірчаної, поверхні металевих виробів, покритих окислювальною й іржею. Процес їх обробки полягає у зануренні виробів в ємності з розчинами кислот і наступного промивання водою. Для одержання придатного для подальшого використання шламу здійснюють стандартну нейтралізацію травильних розчинів із послідовними операціями відсмоктування, флоатації та фільтрування і видаляють часточки розміром більше ніж 5,0 мкм. Гранульований шлак часто використовують під час будівництва автомобільних доріг підвищеної вантажопідйомності місцевого рівня.

4. Шлами як мінеральне додавання застосовують і під час виробництва якісного цементу [3]. Проте при цьому потрібним є глибоке очищення від інших домішок, а також подрібнення до дуже дрібних фракцій, що коштовно через значні капітальні витрати на обладнання та технологію і практично є неможливим для звичайного метизного підприємства.

Мета і постановка завдання.

Для зниження собівартості продукції метизного виробництва доцільним є широке використання його відходів, у тому числі шламів травильних

льних відділень. Представляє інтерес застосування шламів у промисловості будівельних матеріалів.

Головна частина досліджень. Шлами травильного відділення Дніпровського метизного виробничого об'єднання вміщують 35-40 % дигідрату сульфату кальцію ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), 6-7 % кварцу (SiO_2) і до 50 % рідкої фази, що містить 27-28 % сульфату заліза ($FeSO_4$), які досліджували як додавання для одержання гіпсових вяжучих матеріалів.

З цією метою щільний залишок, який входить до схеми очищення стічних вод травильного відділення, направляють на механічне збезводнення з використанням фільтрпресів типу ФПАКМ-24-45К, далі подають у вальцестрічкові сушарки типу СВС-400/600-6. Осад гідроксиду заліза (II), який утворюється після існуючої нейтралізації, займає значний обсяг і має високу гігроскопічність, що призводить до складності відділення його від вологи, а також ускладнює роботу очисних споруд.

Для одержання щільнішого осаду накопичувач шламів додатково обладнали розподільним пристроєм для подачі повітря та пари. В результаті аерації та наступного нагрівання суспензії

частина гідроксиду заліза (II) піддається окисленню та переходить у гідроксид заліза (III), який реагує з гідроксидом заліза (II), що залишився, й утворює кристалічну сполуку – оксид заліза (II,III).

Випробування за виробничих умов показали, що, за $pH = 9-10$ і температури $50-60^\circ C$ спостерігається створення оксиду заліза (II, III), що супроводжується суттєвим ущільненням осаду. Як результат, скорочується у 2,5-3,0 разів тривалість фільтрації та знижується на 15-20 % вологість шламу. Одержаний матеріал добре відділяється від фільтрувальної тканини та не потребує додаткового сушіння на вальцестрічкових сушарках, чим поліпшується можливість його утилізації.

Шлами, що містять гідроксид заліза (II) після сушіння й ущільнені осади після фільтрпресів із вмістом оксиду заліза (II,III), додавали у різній кількості до сировини для виробництва будівельного гіпсу й одержували дослідні партії гіпсових виробів. Характеристику властивостей одержаних зразків подано у табл. 1.

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

Доля додавання, %	Температура варіння, $^\circ C$	Тривалість варіння, хвилин	Термін схоплювання, хв.		Межа міцності за стискуванням, N/mm^2
			початок	завершення	
без додавання шламу					
0	134	50	8	11	5,8
додавання шламу, що містить гідроксид заліза (II)					
5	142	65	10	14	4,9
10	142	60	11	19	4,7
10	142	60	13	22	4,5
15	142	60	15	24	3,8
додавання ущільненого кеку, що містить оксид заліза (II, III)					
10	123	60	5	9	5,9
15	124	60	6	10	5,7
20	124	60	7	10	5,5
25	124	60	12	30	4,0

Примітка: згідно ДСТУ БА.1.1-36-94:

- межа міцності на стиск для гіпсу першого сорту - $5,5 N/mm^2$;
- межа міцності на стиск для гіпсу другого сорту - $4,5 N/mm^2$;
- початок схоплювання гіпсу - 4 хвилин;
- завершення схоплювання гіпсу - 6-30 хвилин

Результати досліджень (табл. 1) показали, що під час додавання у склад сировини до 10 % шламу, який містить гідроксид заліза (II), є можливим одержання продукту, котрий за показниками міцності відповідає будівельному гіпсу

другого сорту, а під час додавання до складу сировини 20 % ущільненого кеку, що характеризується наявністю оксиду заліза (II,III) – відповідає будівельному гіпсу першого сорту.

За додаванням шламів, що містять гідроксид заліза (II), спостерігається зростання тривалості тужавіння будівельного гіпсу. Це можна пояснити обволіканням дрібнодисперсних зерен гіпсу аморфним гідроксидом заліза (II), що ускладнює їх наступну агрегацію та супроводжується зниженням міцності цього матеріалу.

Додавання кеків, що містять оксид заліза (II,III), часточки якого мають кристалічну структуру та підвищену здатність до взаємодії з кристалами будівельного гіпсу, супроводжується зменшенням тривалості його тужавіння і підвищенням міцності гіпсу.

Вплив часточок гідроксиду заліза (II) у першому випадку й оксиду заліза (II,III) у другому випадку на умови рекристалізації під час варіння гіпсу підтверджуються також і результатами модифікаційного аналізу [9]: шлам, що містить гідроксид заліза (II) на відміну від кеку, що містить оксид заліза (II,III), знижує вміст нерозчинного ангідриду та первинного напівгідриту в будівельному гіпсі, а також підвищує вміст розчинного ангідриду. Окрім того, в другому випадку має місце незначне зниження водогіпсового відношення, тоді як в першому випадку його величина зростає, незважаючи на вищу температуру варіння (142-151 °С) у порівнянні з температурою (124-128 °С), під час додавання оксиду заліза (II,III) і температурою – під час варіння без додавань (134 °С). Вологість гідрату гіпсової сировини складає 14-15 %, одержаного продукту – 3-5 %.

Запропонована технологія одержання будівельного гіпсу достатньої міцності заснована на використанні автоклавної обробки травильних шламів метизного виробництва за температури 124,5 °С і тиску 127,7 кПа. Обробку шламів цього типу здійснюють у рідких середовищах, що дозволяє відмовитися від їх сушіння перед авто-

клавною обробкою, а, отже, значно скоротити енергетичні витрати на ведення процесу. Фазовий період, що спостерігають під час обробки у автоклаві, використовують для очищення вязучого матеріалу та зниження домішок, що входять у кристалічну решітку двоводневого гіпсу ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). При цьому можна змінювати та регулювати форму кристалів напівгідрату гіпсу ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) шляхом уведення додавань-модифікаторів, таких як поташ, попіл-віднесення теплових електростанцій, сульфат натрію, а також варіюванням режимів дегідратації.

Застосування запропонованої технології дозволяє підвищити продуктивність фільтр-пресів, понизити капітальні витрати через зменшення кількості необхідного обладнання, витрати електроенергії та фільтрувальної тканини. При цьому зменшується обсяг шламу та витрат на його транспортування, виключаються витрати на сушіння шламу (витрати на аерацію та нагрівання шламу в його накопичувачеві є відносно невеликими).

Висновки. Вивчено проблеми утилізації шламових відходів травильних ванн метизного виробництва, які забруднюють ґрунт, підґрунтові води, а також навколишнє середовище шляхом вивітрювання пилу. Запропоновано технологію використання таких шламів у виробництві будівельних матеріалів. Результатами досліджень встановлено реальну можливість промислового використання шламів травильного відділення метизного виробництва як додавання до складу сировини будівельного гіпсу. За додаванням до 10 % шламів, що містять гідроксид заліза (II), у сировину будівельного гіпсу, одержують гіпс другого сорту, а за додаванням до 20 % ущільнених кеків, що містять оксид заліза (II,III), – гіпс першого сорту.

Бібліографічний список

1. **Усенко, Ю. И.** Низкотемпературная малоотходная технология получения строительного кирпича на основе шламов метизного производства [Текст] / Ю. И. Усенко, В. И. Иванов, Н. С. Врублевская и др. // Нові технології та обладнання з переробки промислових та побутових відходів і їх медико-екологічне забезпечення. – Київ : Тов. «Знання», 2003. – С. 140-141.
2. **Усенко, Ю. И.** Использование пыли мартеновского производства в качестве пигмента при получении лакокрасочных материалов [Текст] / Ю. И. Усенко, Е. Н. Воробьева, С. В. Волошко и др. // Переработка энергоресурсных отходов. Отечественный и зарубежный опыт по переработке производственных отходов. – Киев : Об-во «Знание», 2003. – С. 59-60.
3. **Усенко, Ю. И.** Одержання газозолобетону з використанням метизного шламу [Текст] / Ю. И. Усенко, Е. Н. Воробьева, В. К. Тарасов и др. // В кн. : Матеріали IV-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Динаміка наукових досліджень-2005». – Дніпропетровськ : Наука і освіта. 2005. – Т. 48. – С. 45-47.
4. **Большина, Е. П.** Экология металлургического производства [Текст] / Е. П. Большина. – Новотроицк : НФ НИТУ «МИСиС», 2012. – 155 с.
5. **Шламы и шлаки.** Мир отходов : <http://www.waste.ua.old.waste>. – Выборка: 09.12.2016. – Назва с экрана.

6. **Шило, А. Н.** Утилизация отходов травления стали с получением красного пигмента [Текст] / А. Н. Шило, Л. А. Фролова // Вопросы химии и химической технологии : Матеріали Всеукраїнської наукової конференції. – Дніпропетровськ : «Sekum Software», 2015. – С. 279-280.
7. **Вайнштейн, И. А.** Очистка и использование сточных вод травильных отделений [Текст] / И. А. Вайнштейн. – М. : Металлургия, 1986. – 112 с.
8. **Алтыкис, М. Б.** Строительные материалы и изделия [Текст] / М. Б. Алтыкис, В. З. Рахимов. – Казань : КИСИ, 1994. – 186 с.

УСЕНКО Юрий Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры экологии, теплотехники и охраны труда, Национальная металлургическая академия Украины, (Днепр, Украина). E-mail: kaf.temp@nmetau.ua

КУРИС Юрий Владимирович, доктор технических наук ведущий научный сотрудник отдела теплофизических основ энергосберегающих технологий, Институт технической теплофизики НАНУ (Киев, Украина). E-mail: analytic@rambler.ru

ТАРАСОВ Вячеслав Кириллович, кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной экологии и охраны труда, Запорожская государственная инженерная академия, (Запорожье, Украина). E-mail: tvk1937@ukr.net

КУТУЗОВА Инна Александровна, старший преподаватель кафедры прикладной экологии и охраны труда, Запорожская государственная инженерная академия, (Запорожье, Украина). E-mail: k_i_a@ukr.net

ПОДДУБЦЕВ Сергей Викторович, аспирант, Запорожская государственная инженерная академия, (Запорожье, Украина). E-mail: admin@zgia.zp.ua

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАМОВ МЕТИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА

Изучена возможность утилизации отходов шламов травильных отделений метизного производства. Изложены результаты испытаний разработанной технологии получения строительного гипса. Реализация предложенной технологии позволяет не только предотвратить загрязнение окружающей среды вышеуказанными отходами, но и получить экономию от их утилизации.

Ключевые слова: метизное производство, травильные шламы, переработка, строительный гипс, его характеристики

USENKO Yuriy, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department Ecology, Heat Engineering and Labor Protection, National Metallurgical Academy of Ukraine, (Dnepro, Ukraine). E-mail:

KURIS Yuriy, Doctor of Technical Sciences, Chief Scientist of Laboratory and Labor Protection, Institute of Technical Thermal Physics NASU (Kiev, Ukraine). E-mail: analytik@rambler.ru

TARASOV Vyacheslav, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Industrial Ecology and Labor Protection, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: tvk1937@ukr.net

KUTUZOVA Inna, Senior Techer of Department of Industrial Ecology and Labor Protection, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: k_i_a@ukr.net

PODDUBTSEV Sergiy, Graduate Student, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhya, Ukraine). E-mail: admin@zgia.zp.ua

STUDY OF POSSIBILITY OF THE USE OF SLUDGES OF HARDWARE PRODUCTION FOR MAKING OF BUILDING GYPSUM

The possibility of utilization wastes of sludge's of etching separations of hardware production is studied. The results of tests of the worked out technology of building gypsum making are stated. Realization of the offered technology allows not only to prevent contamination of environment by above mentioned wastes but also get an economy from their utilization

Keywords: hardwaree production, sludge's etching, treatment, building gypsum, its descriptions

Стаття надійшла до редакції 18.09.2017 р.
Рецензент, проф. В.І. Сокольник

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>