

Исследовав характер распределения структур в ЗТВ и сравнив с его данными твердости, можно сделать выводы о том, что потенциально ослабленными зоны сварного соединения являются участки со структурой сфероидизированного перлита и дуальной феррито-мартенситной структурой.

Механические испытания показали, что прочность стали 10Г2ФБ в ЗТВ в пределах выше уровня нормативных требований.

На основании проведенных исследований сварных соединений установлено, что сварной шов не снижает механические и прочностные свойства и, следовательно, дает возможность повысить значения коэффициентов проплавления  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , которые приведены в СНиП П-23-81\*.

При более детальном исследовании сталей аналогичных марок можно рекомендовать повышение значений коэффициентов проплавления для расчета сварных соединений металлических конструкций.

В соответствии с назначением здания, необходимо обеспечить предел огнестойкости несущих конструкций здания до 2-2,5 часов.

При анализе воздействия высоких температур на металлические конструкции, принято считать, что при температуре 500<sup>0</sup>С наступает потеря несущей способности. Для стали 10Г2ФБ максимальная температура, при которой сохраняется структура и физико-механические свойства материала, составляет 720-727<sup>0</sup>С.

Предел огнестойкости находится в экспоненциальной зависимости от приведенной толщины металла и максимальной температуры, при которой сохраняются его структура и свойства. Это позволило нам предположить, что сталь 10Г2ФБ имеет ряд преимуществ перед С245. На основании произведенного теплотехнического и прочностного расчета огнестойкости для элементов конструкций выявлены изменения (на примере двутавра №20) из сталей С 245 и 10Г2ФБ для незащищенной металлоконструкции.

На основании анализа эффективности применения различных способов огнезащиты стальных конструкций в зависимости от требуемого предела огнестойкости конструкции, сложности конфигурации, ограничений по весу огнезащитного покрытия, условий эксплуатации, производства строительно-монтажных работ и эстетических требований, выявлено, что самым эффективным является применение вспучивающихся составов.

Используя огнезащитную штукатурку НЕОСПРЕЙ, мы можем повысить предел огнестойкости до 180мин для - стали С245 и, теоретически, до 220 мин - для стали 10Г2ФБ, однако требуется подтверждение натурными испытаниями образцов. НЕОСПРЕЙ наносится на конструкцию с помощью влажного торкретирования и под воздействием огня не изменяет внешний вид, не растрескивается и не отслаивается от поверхности защищаемой конструкции. покрытие выдерживает небольшие вибрации и деформации. Применяется на всех видах гражданского и промышленного строительства.

**Выводы.** На основании результатов работы, полученных теоретическими и натурными исследованиями, выявлено:

- при расчете несущих конструкций металлокаркаса надстройки с заменой стали С245 на 10Г2ФБ в отдельных элементах экономия металла составила порядка 50%;  
- целесообразность применения низкоуглеродистых микролегированных сталей для металлических конструкций в жилищном строительстве подтверждается снижением массы металла при повышении прочности стали;

- на основании изучения физико-механических свойств сварных соединений теоретически обосновано повышение предела огнестойкости металлических конструкций из стали 10Г2ФБ, что ведет к дополнительной экономии на огнезащите.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ниобийсодержащие низколегированные стали. / Хайстеркамп Ф., Хулка К., Магросов Ю.И. и др. – М.: “СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ”, 1999. –94 с.
2. Большаков В.И., Воробьев Г.М., Бекетов А.В., Лаухин Д.В. та др. Обоснование выбора материала для строительных металлических конструкций // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. – Днепропетровск, 2008. – Вып.45, Ч.3. – С. 116-122.
3. Большаков В.И., Бекетов А.В., Никитюк В.В. Оценка эффективности использования малоуглеродистых сталей, микролегированных V, Nb и Ti при производстве строительных металлических конструкций. Металознавство та термічна обробка металів. – 2006. – №1(32). – С. 14-20
4. Hisaya T., Tsutomu S. New Technology for High Toughness Plates Sumitomo High Toughness Process – SHT process. // Int. Conf. Steel Roll.,– Proc. Vol. Tokyo, 1980. – P. 957 – 969.
5. Toshio I. Development of Sumitomo High Toughness (SHT) Process for Low Temperature Service Steel. // Trans. Iron and Steel Inst. Jap. – 1980. – №8. – P. 561 – 569.
6. Высокопрочные стальные штрипсы для магистральных труб, получаемых при помощи ТМ – обработки./ Штрейсельбергер А., Бауэр Дж., Шульц В., Швинн В. // Металлургическое производство и технология металлургических процессов (МРТ): Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1990. – С. 46-59

#### УДК 624:131.22

#### ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ В СКЛАД ЯКИХ ВХОДЯТЬ S-,P-,D-ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В ЕКОМАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

*В.І. Большаков д.т.н., проф., А.П. Приходько к.т.н., проф.,  
Л.С. Савін д.т.н., проф, Ю.Д. Баранов\*, Ю.Л Савін к.т.н., доц.,  
Н.С. Сторчай к.т.н., ас.*

*Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, м.  
Дніпропетровськ*

*\*Вільногорський гірничо-металургійний комбінат, м. Вільногорськ*

**Постановка проблеми.** Вільногірський гірничо-металургійний комбінат як дестабілізуючий елемент навколишнього середовища, так як існуючі технології формують техногенні відходи і забруднюють навколишнє

середовище. Філія "Вільногірський гірничо-металургійний комбінат" ЗАТ "Кримський титан" розробляє Малишевське родовище рідкісних мінералів. Основними структурними підрозділами, які входять до складу комбінату є:

- гірничо-збагачувальне виробництво із цехом гірничо-технологічного транспорту;
- металургійне виробництво.

Існуючі технології видобування, переробки рідкометалевої сировини супроводжуються накопиченням техногенних відходів, які у своєму складі містять з'єднання s-p-d-елементів. На грудень 2007 у техногенних родовищах накопилось більш 3 мільйонів тонн різного хімічного складу.

До початку 2008 р. вказані відходи не знаходили кваліфікованого застосування в якості вторинної сировини. Тому в ПДАБтаА розробили науково-технічний підхід по залученню відходів у різні будівельні матеріали, виробу та конструкції.

Серед них запропоновані композиції цементного клінкеру (портландцемент, шлакопортландцемент), будівельні розчини, бетони, скло емалеві фрити, емалевий шлікер та ін.

#### **Технології переробки рідкометалевої сировини**

##### ***Гірничо-збагачувальне виробництво***

Сприятливі гірнотехнічні й гідрогеологічні умови залягання рудоносних титано-цирконієвих й алюмосилікатних пісків, дозволяють відпрацьовувати родовища відкритим способом із застосуванням високопродуктивної техніки. Видобуток рудних пісків виробляється за допомогою роторних і ковшових екскаваторів разом з автотранспортом. Розкриті породи складаються у вироблений простір. Добуті піски укладаються на площадку у вигляді конуса, після чого розмиваються гідромонітором і транспортуються по системі магістральних трубопроводів на збагачувальне виробництво у вигляді пульпи.

Збагачувальна фабрика містить у собі ділянку рудопідготовки, ділянку одержання колективного концентрату, ділянку доведення разом з ділянкою зневоднювання й сушіння, ділянку одержання формувальних пісків. Безпосередня підготовка руди до збагачення виробляється на ділянці обесшамлівання збагачувального виробництва за допомогою грохотів, гідроциклонів й у струминних зумпфах.

На збагачувальному виробництві здійснюється підготовка пісків до збагачення (просівання, промивання, видалення глини), гравітаційне збагачення й одержання комплексного концентрату. Останнє, піддається зневоднюванню, сушінню. Комплексного концентрат представляє суму всіх важких металів, наявних у рудних пісках. Для селективного виділення з нього коштовних мінералів і доведення моноконцентратів застосовують спеціальні методи збагачення - електрична й електромагнітна сепарація. Готовими продуктами відділення доведення збагачувального виробництва є концентрати: цирконовий, ільменітовий, рутиловий, дистен-сіліманітний і кварцовий пісок.

Розкриті породи представлені суглинками та глинами, які використовуються для закладання відпрацьованого простору кар'єру.

Основні способи збагачування – гравітаційний, електричний та магнітний.

При проведенні гірничих робіт, будівництві хвостосховищ та інших об'єктів родючий шар ґрунту (чорнозем) знімається, складається, а в подальшому використовується при рекультивації порушених земель.

##### ***Металургійне виробництво.***

Металургійний переділ орієнтований на переробку цирконового концентрату. Мінерал циркону  $ZrSiO_4$ , складається з Zr (76,1 %) і Si (32,9 %), і містить у своїй сполуді оксид гафнію, оксид заліза, кальцію, алюмінію, рідкоземельні елементи.

Цирконовий концентрат, що надходить у металургійне виробництво, піддається подрібненню на пароструминних млинах.

Мінерали цирконію завжди містять гафній (до - 2,0 %). Екстракційна технологія поділу цирконію й гафнію дозволяє одержувати двоокиси гафнію й порошок гафнію електролітичний.

На сьогоднішній день комбінат випускає більше 40 видів продукції.

Основним напрямком виробничої діяльності підприємства є вироблення й переробка руди рідких металів, виробництво цирконієвого, рутилового, ільменітового, дистенового, ставролітового концентратів, алюмосилікатів, цирконієвої продукції, формувальних пісків.

Найнебезпечнішими джерелами впливу на навколишнє природне середовище є такі підрозділи комбінату:

- гірниче виробництво;
- збагачувальне виробництво;
- цех водопостачання с хвостовим господарством;
- металургійне виробництво зі станцією нейтралізації й шламонакопичувачем.

Розглянемо більш детально технології здобичі, збагачення та переробки ільменітових, цирконієвих та інших концентратів.

##### ***Вловлювання шкідливих газоподібних домішок.***

До основних базових викидів виробництва диоксида цирконію й чотирьоххлористого кремнію в металургійному виробництві відносяться: хлористий водень, хлор, оксиди вуглецю й азоту, аміак, фосген й ін.

Термічне знешкодження - одна з основних реакцій окислювання токсичних речовин, що втримуються в газових викидах.

Після вловлювання твердих і рідких хлоридів (основна маса) у системі конденсації це гази, що відходять, утримуючу із частину хлоридів кремнію, сірки, вуглецю й т.д., тобто домішок, здатних окислятися, надходять у піч спалювання технологічних газів.

У форкамері печі вони нагріваються за рахунок тепла, що утвориться при згорянні палива в пальнику, де закінчується їхнє окислювання.

Для очищення викидів від газоподібних домішок застосовується метод поглинання при промиванні газів рідинами - абсорбцією.

Адсорбційний метод очищення газів — це сорбція газоподібних речовин на поверхні або в об'ємі мікропор твердого тіла. Тверду речовину, на поверхні або в об'ємі пор якої відбувається концентрування очищуваних речовин, називають адсорбентом. Поглинявані забруднювальні речовини, що перебувають у газовій або рідкій фазі, називають адсорбтивом, а після

переходу в адсорбований стан — адсорбатом. У техніці використовують тверді адсорбенти з сильнорозвинутою внутрішньою поверхнею. Найчастіше як адсорбент використовують активоване вугілля, силікагель та глини, що мають велику поверхню. Один грам активованого вугілля має поверхню близько 5 км<sup>2</sup>. Вилучені з очищуваних газів речовини — адсорбтиви, які в подальшому видаляють шляхом десорбції, можуть бути використані для тих чи інших цілей. Цей процес називають регенерацією адсорбента і здійснюють здебільшого нагріванням перегрітою парою.

При очищенні газів від газоподібних хімічних домішок промиванням рідинами варто створити хороший контакт між газом і рідиною, також підібрати таку рідину, що добре поглинає потрібний компонент, але не реагує з іншими компонентами, що втримуються в газі.

У першу чергу необхідно зчищати газ від хлористого водню, що добре розчиняється у воді.

При розчиненні хлористого водню у воді виділяється значима кількість тепла, що змінюється залежно від того, якої концентрації виходить кислота. При очищенні газів від хлористого водню (малої концентрації) одержують слабку соляну кислоту, що і направляють із кислими стоками на станцію нейтралізації перед скиданням у шламонакопичувач.

Для додаткового збільшення щільності зрошення використовуються кислі й нейтралізовані стічні води з усереднителя станції нейтралізації за допомогою насосів.

#### Опис технології газоочистки

Гази з ділянки одержання хлорокиси цирконію по газоходу діаметром 1000 мм надходять у скрубєр. У вхідний газохід врізана форсунка для подачі води з метою охолодження газів, що відходять. Поглинання хлористого водню відбувається в скрубєрі й жалюзійному пилевловлювачі. Гази, що очищають, контактують зі зрошуваною рідиною, при цьому утворюється більша поверхня зіткнення газів з рідиною, і поліпшується поглинання хлористого водню.

Зливальні води направляються через прийомний бак у кислоту каналізацію й далі на станцію нейтралізації й шламонакопичувач, а очищені гази вентилятором направляються в атмосферу.

Гази, що утворюються при виробництві диоксида цирконію технічного, після мокрого очищення на ділянці, надходять на скрубєр діаметром 1000 мм. У скрубєрі вловлювання пилу з газового потоку здійснюється при зіткненні газів з рідиною, що захоплює частки пилу й несе їх у вигляді шламу зі скрубєра. Пульпа зливається в бак, звідки шлам у вигляді пульпи перекачується насосом у кислоту каналізацію або надходить знову на зрошення в скрубєр. Очищені гази зі скрубєра вентилятором викидаються в атмосферу через димар.

#### Короткий опис технології газоочистки

Гази з ділянок брикетування й хлорування, прокалки диоксида цирконію технічного (у випадку роботи цих ділянок), гази з ділянки переробки відпрацьованих каталізаторів, що містять дорогі метали. Гази з ділянки гідролізу цирконію сірчаноокислого основного й від інших установок для одержання цирконієвих сполук спеціального призначення, а також гази

місцевих отсосів ділянки гідролізу направляються по колектору в титановий скрубєр і жалюзійний каплевловлювач, де відокремлюється волога. Гази в скрубєр надходять знизу, зрошувана вода - зверху.

Кислі стоки зі скрубєра зливаються в бак, де при досягненні в них масової концентрації HCl, виробляється заміна розчину, що зрошує, чистою водою. Відпрацьований розчин, пройшовши через скрубєр і прийомний бак, зливається в кислоту каналізацію, або подається знову на оборотне зрошення в скрубєр.

#### Технологічна газоочистка

Гази, що відходять від шахтних хлораторів, а також гази з ділянки ректифікації надходять на газоочистку. Вони містять, в цілому, наступні шкідливості: хлор, хлористий водень, тетрахлорид кремнію й титану, вуглецю.

Таблиця 1

Характеристика відходів виробництв. Викиди в атмосферу

Викиди	Кількість газів, що відходять	Масова концентрація пилу у викидах, г/дм	Масова концентрація домішок у викидах, г/дм
Газоочистка Ділянка хлорокиси цирконію Ділянка диоксида цирконію техніч.	6500	0,11	HCl – 0,31 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 167
Газоочистка Ділянка диоксида цирконію марок “ч”	10520 45500	0,002 0,006	HCl – 0,068 HCl – 0,014 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,038
Ділянка гідролізу Газоочистка Технологічна	20000	6,7	Cl – 0,47 COCl – 0,012 HCl – 0,72

#### Процес нейтралізації промислових кислих стоків

Вільногірський гірно-металургічний комбінат відноситься до безстічних виробництв, так як не виконує викид промислових рідких відходів у водний басейн.

Виробничі стоки металургічного виробництва після гідрометалургічної переробки сировини, пульпа з пилогазоочисних обладнань, кислі стоки з хімводоочистки ТЕЦ і центральної заводської лабораторії потрапляють на станцію нейтралізації, а далі в шламонакопичувач.

Для нейтралізації кислих стоків можна застосовувати: аміак, вапняк, гідроксид кальцію, кальцієве вапно, гашене доломітове вапно, негашене доломітове вапно, соду, каустичну соду, сульфід лужних і металів.

На нейтралізацію поступають кислі стоки, загальна кислотність яких дорівнює 7 г/дм<sup>3</sup>. У таблиці 2 наведений склад стоків.

Таблиця 2

Характеристика сировини та енергоресурсів

рН	Твердість мг- екв/дм <sup>3</sup>	Сухий залишок мг/дм <sup>3</sup>	Кислотність у пере- рахуванні- на HCl, мг/дм <sup>3</sup>	Не- розчинний залишок мг/дм <sup>3</sup>	Масова концентрація,мг/дм <sup>3</sup>		
					Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ti <sup>4+</sup>
1,05	7,1	3000	6700	1380	4093	200	4,8

Концентрація домішок, мг/дм<sup>3</sup>

Fe заг.	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup> +Hf <sup>4+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
61,0	249	26	61	31	530	7,7	35	0,07

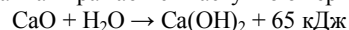
Продовження таблиці

Концентрація домішок, мг/дм<sup>3</sup>

V <sup>5+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pd <sup>4+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	W <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>
1,6	0,6	2,0	0,06	0,4	7,0	0,4	0,6	0,6	0,4

Приготування вапняного молока

Процес гасіння вапна виражається наступною термохімічною реакцією:



Коливання температури процесу гасіння вапна небажано через утворення на комочках її тістоподібної маси, що перешкоджає процесу гасіння.

Для інтенсифікації процесу гасіння необхідне ретельне перемішування, при якому руйнується плівка Ca(OH)<sub>2</sub>, яка обволакує частки непрореагованого вапна.

Тепло, яке виділяється при реакції витрачається при нагріванні одержуваного продукту й випарі вологи.

На практиці дається надлишок води але у порівнянні з теоретичною витратою при гасінні в молоко більш, ніж в 10 разів. Одержують вапняне молоко щільністю (116± 4) г/дм<sup>3</sup>.

Час, необхідний для повного гасіння вапна, залежить від кількості домішок у вапні, часу й температури випалу вапняку.

На швидкість гасіння значний вплив робить величина питомої поверхні. Чим менше шматки вапна, тим повніше протікає процес гасіння. Тому попереднє подрібнення й помел вапна прискорюють процес гасіння і є необхідною технологічною операцією.

Для одержання вапняного молока в центральний пило газовий уловлювач (ЦПГУ) комбінату вихідне комове вапно подається в кубелях на площадку завантаження бункера. Далі із прийомного бункера по лотковому живильнику вихідне вапно вивантажується в ротаційно-рідинний млин, де виконують його

дрібнення до крупності часток 3 мм. У млин також подається гаряча вода, у результаті чого в млині частково здійснюється гасіння. Непогашенні частки надходять під ротор млина й піддаються додатковому гасінню.

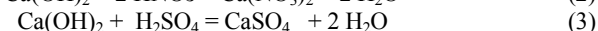
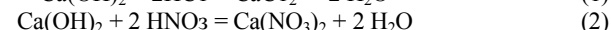
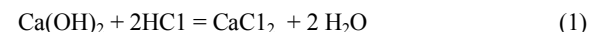
Система пилогазовловлювання від вузла подрібнення вапна й готування вапняного молока забезпечує додаткове вловлювання вапняного пилу й очищення повітря, що відходить, перед викидом в атмосферу. Пиловловлення здійснюється в циклоні-промивателі, де під дією відцентрової сили й води, що подається у вхідний патрубок циклона, відбувається вловлювання пилу. Вапняне молоко, що утворилося, через гідрозатор зливається в розчинозмішувач, а очищене повітря викидається в атмосферу вентилятором.

Після гасіння вапняне молоко в силосах безупинно переміщується стисненим повітрям, а потім насосами подається у кислотну каналізацію, усереднитель або бак-нейтралізатор.

Кількість вапняного молока, необхідного для нейтралізації кислотних стоків регулюється засувкою при нагнітанні працюючого насоса. Контроль за ступенем нейтралізації в баках-нейтралізаторах виконується за показниками рН - метрів або індикаторів лакмусовим папером. Ступінь нейтралізації повинна відповідати значенню рН (6+7). Кислі стоки із цехів комбінату по трубопроводах кислотної каналізації надходять через перемикач потоку в одну із секцій усереднителя. Перелив з однієї секції, в іншу здійснюється через інжектор поглиблення в перегородці усереднителя, де стоки з різною кислотністю урівнюються. Вихід вапняного молока (90 ± 10) м<sup>3</sup>/зміну.

Нейтралізація кислотних стоків

Нейтралізація кислотних стоків виробляється в баках-нейтралізаторах по реакціях:



рН середовища після бака-нейтралізатора - не менш 7

Промислові стоки металургійного виробництва та стоки після хімводоочищення ТЕЦ по системі кислотної каналізації надходять на станцію нейтралізації, де нейтралізуються вапняним молоком. Після чого відводяться в шламонакопичувач. Контроль за процесом нейтралізації здійснюється за допомогою рН-метра. Облік об'ємів стоків, які надходять на станцію нейтралізації, ведеться лічильником, з записом в журналах. Шламонакопичувач розташований в 1,0 км від с. Биково Криничанського району. Її призначення: складування рідких відходів, що представляють собою суміш шламів та виробничих стічних вод підприємства.

На баланс комбінату налічується 4 накопичувачі та 2 водойми біологічної очистки.

Процес одержання цирконового концентрату

Цирконовий концентрат порошкоподібний у складі вуглецьвмісних з добавкою кремнійвмісної сировини розкривають хлором при температурі (1000 ± 100) °С у шахтних хлораторах з утворенням: пар хлориду цирконію, хлоридів домішкових елементів і побічних газоподібних продуктів хлорування з поступовою фракційною конденсацією твердих хлоридів: ZrCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub> (FeCl<sub>3</sub>) і рідких хлоридів: SiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, COCl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> та ін.

Технічний тетрагліорид цирконію розчиняють у воді, потім солянокислий розчин цирконію (розчин оксихлориду цирконію) піддають сірчаноокислотному гідролізу з метою одержання цирконію сірчаноокислого основного, що у свою чергу є сировиною для виробництва диоксида цирконія технічного.

Тетрагліорид кремнію (чотирьох хлористий кремній) конденсується після відділення твердих хлоридів з утворенням бінарної рідини (суміші). Бінарну рідину направляють на трьохстадійну ректифікацію з метою одержання товарного продукту - чотирьох хлористого кремнію.

Парогазову суміш (ПГС), що містить CO (CO<sub>2</sub>), COCl<sub>2</sub>, HCl, і чотирьох хлористий кремній, і, у виняткових випадках Cl<sub>2</sub>, направляють в піч спалювання технологічних газів (ПСТГ) з наступним уловлюванням продуктів згоряння в скруберах.

Знешкоджений газ викидається в атмосферу через трубу висотою 125м.

Не прохлоровану частину коксованих брикетів - недогарок, що містить: нерозкритий циркон, кремнезем, вуглець, хлориди, кальцій, алюміній та ін., вивантажують із шахтного хлоратора з наступним розсівом на фракції: (+) 10 мм та (-) 10 мм, з метою відділення пилу від брикетів та їхніх зруйнованих частин розміром більше 10 мм. Велика фракція - більше 10 мм повертається на повторне хлорування. Пил і фракція менш 10 мм вивозиться в діючий відвал.

#### **Брикетування та коксування**

Вихідний цирконовий концентрат (марки КЦЗ), здрібнений до великої (-) 63 мкм, щільність циркону 4,5 г/см<sup>3</sup> насипна маса циркону 2,1 г/см<sup>3</sup>.

Здрібнене кремніймісткова сировина та не здрібнений формувальний пісок потрапляють на ділянку брикетування зі складу нафтококса в кубелях автотранспортом для наступного дозування.

Відновник, що складається із суміші нафтового коксу та високотемпературного пеку, суміші попередньо подрібнюються до крупності 100 мкм, насипна щільність вуглецевої суміші 0,8 г/см<sup>3</sup>.

Нафтовий кокс та пековий кокс, що утворюється при коксуванні кам'яновугільного пеку, при хлоруванні відіграють роль відновника.

Лігносульфонат технічний, щільність 1,23 г/см<sup>3</sup>, у брикетах є сполучником, який забезпечує, в цілому, міцність сирих брикетів.

Концентрат цирконовий порошкоподібний та відновник (вуглецева суміш) подаються пневмотранспортом у прийомні циклони для наступного дозування.

В електротяговий візок завантажуються всі матеріали по масі відповідно до норм технологічного режиму.

Лігносульфонат накачується зі складу насосами або завозиться в баках і дозується через мірник-бачок у змішувач безпосередньо.

Технологічні матеріали, що надходять у змішувач, мають температуру навколишнього середовища.

Змішування дозованої маси виробляється в змішувачах при температурі (до 100) °С. Метою процесу є одержання однорідної, добре перемішаної маси й випарка вологи, внесеної в шихту в складі лігносульфоната та вуглецевої суміші.

Після досягнення необхідної консистенції та вологості шихти (1,5-2,0) % остання зсипається в бункер брикетного преса.

Одержувані на вуглебрикетному пресі сирі брикети надходять на віброконвейер, де проходять стадію просівання. Дрібязок (-) 10 мм повертається на змішування, якісні брикети завантажуються в кубелі з нержавіючої сталі (або бадді) і передаються на коксування в ямні печі. Міцність коксованих брикетів забезпечується за рахунок каменовугільного пеку, що при коксуванні утворює вуглецевий каркас, «цементуючи» всі складові брикету.

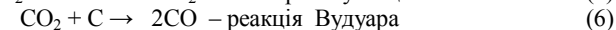
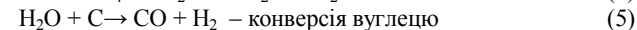
Збільшення кількості пеку в шихті веде за інших рівних умов, до інтенсифікації процесу хлорування, однак, при цьому брикети в процесі коксування можуть зростатися, утворюючи "козли" у кубелях та просторі печей безперервного коксування.

Крім того механічне навантаження на змішувачі в процесі змішування в значній мірі зростає при підвищеному дозуванні в печах у шихті. Збільшення кількості пеку в шихті в окремих випадках приводить до утворення міцної плівки на поверхні брикетів, що не піддається руйнуванню при хлоруванні. Виходячи із цього, співвідношення нафтококсу та пеку в суміші, як правило, становить 1:1.

#### *Коксування брикетів*

Кінцевим технологічним призначенням процесу коксування є зміцнення брикетів за рахунок зміни вуглецевих складових кам'яновугільного пеку та лігносульфонату, видалення летучих компонентів, цементації часток концентрату пеком.

Вуглець, що входить до складу брикетів, може окислитися не тільки безпосередньо киснем повітря, використовуваного для процесу горіння (1), але й продуктами розкладання компонентів шихти й природного газу за реакціями (5,6):



Отже, основними умовами процесу коксування є:

1. Інертне (або відбудовна) середовище.
  2. Безперервний рух брикетів при коксуванні в печах типу ПНК.
- До складу газів, що відходять, при коксуванні, крім CO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O входять продукти розкладання кам'яновугільного пеку лігносульфоната, у тому числі, що володіють канцерогенною дією.

Спалювання газів, що відходять відбувається при температурі (1100 ± 100)°С.

Коксування брикетів виробляється в ямних печах і печах безперервного коксування.

#### *Коксування в ямних печах*

Камерна ямна піч являє собою прямокутну камеру, футеровану шамотною цеглою. Зверху камера закривається футерованою шамотною цеглою зводами, які можуть зніматися краном або переміщатися по встановлених рейках.

Піч опалюється природним газом, що спалюється у форкамері. Коксування триває (16 ± 3) год. при температурі в середній зоні печі (800 ± 50)°С.

Кінець коксування визначається візуально по обсязі газовиділення з кубелів. Після закінчення процесу коксування брикети вивантажуються на пісковину для охолодження до температури (200±50) °С.

Перевага роботи ямних печей полягає в тому, що можлива герметизація кубелів й, отже, незначний контакт із окисною атмосферою, що знижує можливість вигорання вуглецю, а також зводить до мінімуму стирання брикетів. Недоліками ямних печей є: тривалість процесу коксування, низька продуктивність і висока витрата кубелів, які виготовляються з нержавіючої сталі.

#### Коксування в печах безперервної дії

Піч безперервного коксування (ПБК) являє собою шахту з цегли, знизу пристроєм для вивантаження брикетів, зверху - завантажувальним пристроєм.

Пристрій для загрузки й вивантаження повинен забезпечувати безперервний рух брикетів по шахті печі відповідно до заданої продуктивності без порушення герметичності шахти.

Бічні стінки шахти печі обладнані двома ярусами топлень (форкамер), у яких встановлені пальник природного газу. В кожному топленні - термопара для виміру температури. Продукти горіння через вікна надходять у шахту.

У торцевих стінках шахти встановлені термопари для виміру температури в самій шахті (верхній і нижній яруси).

Продукти горіння разом з газами процесу коксування спалюються на виході у печі. Охолодження брикетів здійснюється в холодильнику й водоохолоджуючому бункері.

Перевагою печі безперервного коксування є її висока продуктивність і відсутність змінного устаткування.

Недоліком ПБК є більше високе стирання брикетів (у порівнянні з ямними печами) і більше високе їхнє підгоряння.

Основні режимні показники печі безперервного коксування (ПНК1):

1. Температура верхньої зони - (300 400), °С.
2. Температура нижньої зони - (750 50) °С.
3. Температура форкамер пальників - (1000 50) °С.
4. Температура в камері довивпалу - (1000 1200) °С.
5. Розрідження на виході з печі не вище 10 мм вод.ст.
6. Коефіцієнт надлишку повітря (1,6 1,8).

Щоб уникнути спікання брикетів у шахті печі повинен бути забезпечений безперервний рух (схід) по шахті. При відсутності вільних бадей (кубелів) під коковані брикети шахта може бути переведена в режим роботи "на себе". При виході з ладу розвантажувального пристрою ремонт його треба організувати з обліком вищевикладеного.

Коксовані брикети повинні бути міцними, не містити дріб'язку. Масова частка вуглецю в кокованих брикетах до 26 %.

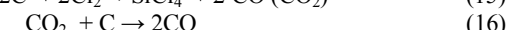
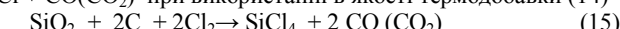
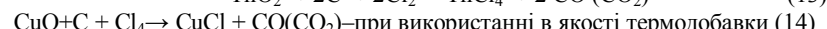
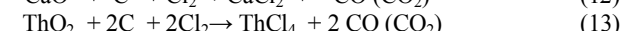
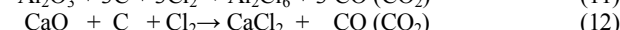
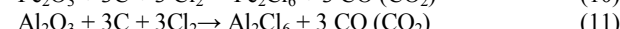
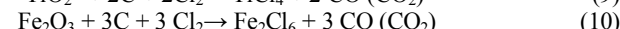
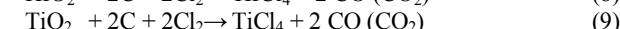
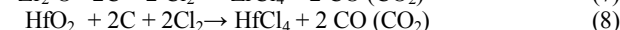
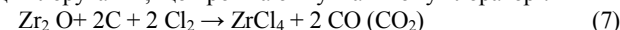
Виділення летучих з кокованих брикетів у вигляді жовто-бурого газу з характерним запахом вказує на те, що брикети недокововані. У процесі хлорування такі брикети докововуються безпосередньо в хлораторі, що порушує хід процесу й приводить до перевитрати циркону, піску й зниженню добування в готову продукцію, до «ударів». Виділення летучих приводить до того ж до забруднення повітря робочої зони. Коксовані брикети віддають у відділення хлорування.

### Хлорування цирконовмістких кокованих брикетів

#### Опис і режимні параметри процесу хлорування

Процес хлорування цирконовмістких кокованих брикетів здійснюється в шахтному хлораторі безперервної дії.

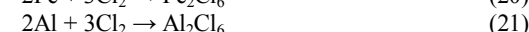
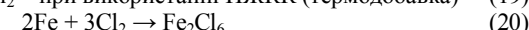
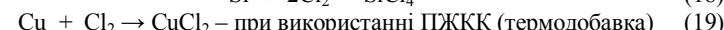
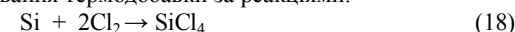
Основні реакції хлорування, що протікають у шахтному хлораторі:



Сумарна реакція хлорування циркону:

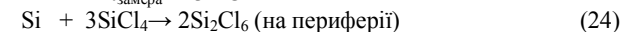
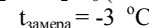
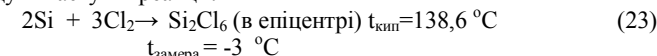


Тому необхідне для здійснення процесу хлорування тепло виходить, в основному, за рахунок хлорування термодобавки за реакціями:



Примітка: у парогазовій суміші алюміній і залізо знаходяться у вигляді  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ .

При надлишку вільного кремнію в кокованих брикетах поряд з основною (1) ідуть наступні реакції:



що знижує вихід  $\text{SiCl}_4$  по хлору, тому що  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  при перегонці залишається в кубовому залишку.

Температура процесу підтримується в цілому за рахунок теплового ефекту реакції хлорування кремнію.

Хлорування цирконовмістких брикетів здійснюється в шахтних печах безперервної дії.

Рух брикетів й агента, що хлорує, у хлораторі здійснюється протитотоком. Подача хлору в піч виробляється через фурми. Температурний режим хлорування регулюється витратою хлору. Температура парогазової суміші (ПГС) на виході з печі (800±50) °С. Процес хлорування протікає по зовнішньодифузійній області, що характеризується високою швидкістю й локалізацією зони хлорування на поверхні брикетів, що попереджає їхнє передчасне руйнування. При протіканні процесу хлорування у зовнішньодифузійній області стадією, що лімітує, є швидкість дифузії хлору з газового потоку до зовнішньої поверхні брикетів і видалення продуктів реакції.

Хлор нагрівається приблизно до 600 °С за рахунок тепла, акумульованого непрохлорованим залишком шихти (недогарок) і брикетами. Довжина зони підігріву хлору близько 2400 мм.

Продуктами процесу хлорування є:

1. Парогазова суміш, до складу якої входять хлориди цирконію, кремнію, заліза, алюмінію, міді, кальцію, магнію, а також пил вихідної коксованої шихти CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>. Частина компонентів у вихідній шихті перебуває в окисленій формі, у ПГС не виключена наявність окису вуглецю. Масова частка вуглекислого газу в ПГС становить кілька відсотків.

2. Непрохлорований залишок (недогарок) складається з невикористаного вуглецю, непрохлорованого циркону, хлоридів кальцію, магнію, заліза та ін.

Маса коксованих брикетів, що подаються електромостовим краном у бункер шахтного хлоратора в бадях або кубелях.

3 бункера виробляється завантаження брикетів золотниковим живильником. Довжина робочої зони шахтного хлоратора становить (4000-100)мм. Контроль тиску ПГС на виході з печі здійснюється V-образним манометром, приєднаним до ніпеля вихідного патрубку.

Непрохлорований залишок (недогарок) виводиться з печі шнеком. Кількість недогарка, що вивантажується із хлоратора, коливається в межах (30-35)% від маси брикетів, що завантажують. Після розсіву непрохлорованого залишку фракція крупністю більше 10 мм повертається в хлоратор. Фракція менш 10 мм вивозиться у відвал. Газоподібні продукти реакції, що утворюються в процесі хлорування виводяться через газохід у систему конденсації.

#### Параметри конденсації.

Конденсаційна система печі складається із прямокутних камерних конденсаторів зі шнеками розвантаження твердих хлоридів і зрошувальних конденсаторів.

У прямокутних камерах - конденсаторах за рахунок природного охолодження й обдува камер вентиляторів конденсуються тетрахлорид цирконію й частково домішки: хлорного заліза, хлорного алюмінію, а також інші «тверді хлориди». Ступінь осадження домішок і тетрахлорида цирконію вище, ніж це повинно відбуватися відповідно до їхньої фізико-хімічної характеристики, тому що крім чистої конденсації має місце осадження й механічне захоплення їхньою значною масою твердого тетрахлорида цирконію.

Процес хлорування здійснюється під надлишковим тиском, що забезпечує вихід продуктів реакції в «режимі витіснення». При цьому поліпшується розподіл хлору, скорочується кількість, що виносять частки шихти, забезпечуються більш сприятливі умови для наступної конденсації. ПГС із шахтного хлоратора надходить у камерні конденсатори для охолодження й осадження тетрахлорида цирконію, хлоридів заліза, міді, алюмінію й пилу.

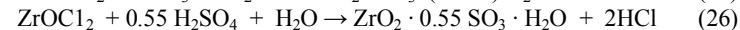
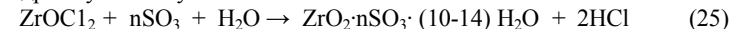
У міру нагромадження твердий осад періодично вивантажується шнеком у реактор розчинення, розпулюється водою й отриманий основний солянокислий розчин цирконію (пульпа) передається з баків розчинення на вузол фільтрації.

У запобіганні налипання пилу на стінках шахт камерних конденсаторів виробляється періодичне струшування стінок електровібраторами.

Охолоджена й очищена від тетрахлорида цирконію й пилу в трьох послідовно з'єднаних камерних конденсаторах парогазова суміш по охолоджуваному газоходу надходить у зрошувальний конденсатор.

#### Технологічний процес гідролітичного одержання цирконію сірчаноокислого основного

Солянокислий розчин цирконію, отриманий у результаті хлорування цирконовомістких брикетів, надходить на каскад гідролізерів-реакторів, для гідролітичного осадження основного сульфату цирконію. Емпірична реакція процесу гідролізу може бути записана так:



Зміщення рівноваги реакції гідролізу убік основного сульфату досягається за допомогою зменшення концентрації кислоти, що утворюється, за рахунок розведення водою до концентрації HCl (20÷2,5) г/дм<sup>3</sup>. Більша величина кислотності приводить до неповного осадження цирконію, зниженням кінцевої кислотності маткового розчину до (7÷ 10) г/дм<sup>3</sup>, знижується кількість ZrO<sub>2</sub> і крупність осаду ЦСО, при цьому знижується поверотна кількість маточника.

Основний сульфат цирконію (ZrO<sub>2</sub> · 0.55SO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O ) є проміжним між розчинним у воді дисульфатом Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> і нерозчинним гідроокисом цирконію.

Іон ZrO<sup>+</sup> у солянокислому розчині перебуває у складі складного аквакомплекса та всі його реакції протікають у часі, що визначається порівняльним ступенем дисоціації вихідної та кінцевої сполук.

Мінімально необхідний час для протікання процесу одержання цирконію сірчаноокислого основного із солянокислого розчину становить близько 20 хв, але в цьому випадку виходить гелеобразний осад. Для одержання крупнокристалічного осаду час протікання гідролізу необхідно збільшити мінімально до (30÷40) хв.

Для одержання ЦСО (у т.ч. товарного ЦСО-Д) необхідно дотримувати співвідношення SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / ZrO<sub>2</sub> для ЦСО - (0,55 ÷ 0,05) ; для ЦСО-Д - (0,6÷ 0,7).

У відфільтрований солянокислий розчин додається сірчана кислота (92%) у кількості (0,47÷ 0,62) кг на 1 кг ZrO<sub>2</sub> у розчині.

Кількість H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> визначається по емпіричній формулі:

$$VH_2SO_4 = \frac{n \cdot C_{ZrO_2} \cdot V_p}{PH_2SO_4 \cdot CH_2SO_4} \quad (27)$$

де: VH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – об'єм сірчаної кислоти, дм<sup>3</sup>;

n - планова технологічна норма витрати сірчаної кислоти;

V<sub>p</sub> - об'єм солянокислого розчину, м<sup>3</sup>;

C H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - концентрація сірчаної кислоти (частка одиниці)

P H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - щільність сірчаної кислоти, кг/м<sup>3</sup>.

Зниження витрати сірчаної кислоти вище встановленого приводить до одержання мелкодисперсного основного сульфату цирконію, виходить осад з гелеобразною структурою. При підвищенні витрати сірчаної кислоти будуть мати місце підвищені втрати в матковому розчині.

Безперервним обертанням мішалок досягається усереднення розчину, поліпшується значно процес гідролізу, ефективно протікає процес гідролізу при температурі  $(98 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ , створюваної гострим паром. Процес гідролізу здійснюється в чотирьох реактора, місткістю по  $5 \text{ м}^3$  кожний.

В 1-3 реакторах проходить безпосередньо осадження основного сульфату цирконію, а в 4-м реакторі отримана пульпа прохолоджується до температури  $(40 \pm 60)^{\circ}\text{C}$  (при більш високій температурі пульпи ОСЦ відбувається передчасне зношування фільтруючої тканини й гумових ущільнень (ФПАКМ-25). Швидкість подачі солянокислого розчину становить  $(30 \pm 50) \text{ дм}^3/\text{хв}$ . Показання витрати реєструється з записом на діаграмі приладу КСД-3. Крім того контроль додатковий здійснюється за допомогою мірного дозатора (витрата) за певний проміжок часу. Витрата гарячої або знесоленої води в реактори  $(1 \pm 3)$  установлюється таким, щоб загальне розведення відповідало співвідношенню: розчин: вода =  $1 : (8 \pm 10)$ . Час протікання гідролізу  $(2 \pm 2,5)$  ч.

Гідроліз пройшов повністю, якщо масова концентрація суми окислів (Zr й Hf) у матковому розчині становить не більше  $0,2 \text{ г}/\text{дм}^3$ , цей розчин скидається в кислу каналізацію.

Фільтрація основного сульфату цирконію виробляється на рамних фільтр-пресах, так і на ФПАКМ-25. Фільтрат (маточник) направляється в кислу каналізацію, при цьому візуально постійно контролюється прозорість скидуючого розчину. У якості фільтрованої тканини використовується волок фільтрувальний і тканина лавсанова.

Після припинення процесу фільтрації основного сульфату цирконію осад продувається стисненим повітрям з метою сушіння протягом (2-4) год. Віджати осад вивантажується в бункери-накопичувачі або безпосередньо в титанові кубеля (місткість  $1 \text{ м}^3$ ).

#### Технологічний процес одержання диоксида цирконію технічного

##### Підготовка вихідного матеріалу (ЦСО)

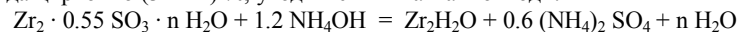
Цирконій сірчанокислий основний (ЦСО), завантажується в реактор, у який попередньо заливається технічна вода з розрахунку  $T : Ж = 1:1$ . Довготривалість перемішування (25 - 5) хв. Після проведення репульпації, пульпу ЦСО відкачують на згущувач, де підтримується масова концентрація соляної кислоти  $(10 - 5) \text{ г}/\text{дм}^3$ , що забезпечує практично повне промивання ЦСО від домішок (заліза, кальцію й ін.).

Зі згущувача пульпу ЦСО направляють на фільтрацію й промивання на стрічковий вакуум-фільтр. Промивку виконують підкисленою технічною водою (масова концентрація HCl  $(10-5) \text{ г}/\text{м}^3$  при співвідношенні  $T : Ж = 1:4$ ).

Відмитий на фільтрі репульпований знесоленою водою до  $T : Ж = 1:1$  цирконій сірчанокислий основний подається в реактор для одержання гідроксида цирконію.

#### Одержання гідроксида цирконію $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Після ретельного перемішування (не менш 15 хв.) у реактор заливається аміачна вода до значення pH = (9 - 10), тобто на 3 т ЦСО з масовою часткою диоксида цирконію  $(32 \pm 2) \%$ , вводиться  $2 \text{ м}^3$  аміачної води:



Після проведення подвійної репульпації та декантації проясненого розчину, що необхідно для відмивання осаду від сульфату-іона (у вигляді сульфату амонію), маса розпулюється до щільності  $1,4 \text{ кг}/\text{дм}^3$  і фільтрується на стрічковому вакуум-фільтрі, де здійснюється додаткове промивання осаду.

Фільтрат, з метою використання коштовних компонентів, що втримуються в ньому повертається на операцію згущення.

Основними науково-технічними розробками по кваліфікованому використанню техногенних відходів, які містять s-p-d-елементи є наступне.

#### Портландцементний клінкер

Сировинна суміш для отримання портландцементного клінкеру включає глинистий компонент, огарки та добавку в якості якої використовуються відходи гірничо-металургійного комбінату при такому співвідношенні компонентів мас. %: глинистий компонент 18-21; огарки – 1,5-2,0; техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату 2-16; вапняний компонент останнє.

Техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату являють собою тонко дисперсний порошок фракції 8-95 мкм, що має в своєму складі хлориди титану, хрому, алюмінію, танталу, ніобію, кремнію, ванадію та ін.. Їх хімічний склад, мас. % :  $\text{TiO}_2 - 6,5 - 10,0$ ;  $\text{Cl}_2 - 8,0 - 12,0$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,2 - 0,3$ ;  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 0,025 - 0,030$ ;  $\text{Fe}_{\text{зар.}} - 2,5 - 4,5$ ;  $\text{Al}_{\text{зар.}} - 2,7 - 7,0$ ;  $\text{SiO}_2 - 1,5 - 5,0$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,6 - 1,0$ ;  $\text{V} - 0,12 - 0,20$ ;  $\text{Zr} - 0,12 - 0,20$ ;  $\text{Cu} - 1,3 - 4,0$ ;  $\text{Mg}_{\text{зар.}} - 3,5 - 7,0$ ;  $\text{Ca}_{\text{зар.}} - 3,2 - 5,9$  та ін.

Отриманий після обпалювання клінкер охолоджують до  $80^{\circ}\text{C}$  і піддають спеціальному розмелюванню з природним гіпсом, взятим у необхідному співвідношенні. Запропоновані склади сировинної суміші для отримання портландцементного клінкеру та основні характеристики наведені у табл. 3 та табл. 4.

Таблиця 3

Склади сировинної суміші

Компоненти суміші	Сировинний склад, мас.%,					
	1	2	3	4	5	6
Глинистий компонент	16,0	18,0	20,0	21,0	23,0	20,0
Огарки	2,25	2,0	1,75	1,5	1,25	1,75
Відходи гірничо-металургійного комбінату	18,0	16,0	9,0	2,0	1,8	-
Вапняний компонент	63,75	64,0	69,25	75,5	73,95	76,0

Таблиця 4

Фізико-механічні показники

Показники	Сировинна суміш					
	1	2	3	4	5	6
Міцність при стисканні, МПа	57,5	58,7	59,5	60,4	60,0	58,5
Жаростійкість (термостійкість), $^{\circ}\text{C}$	356	362	410	450	440	360
Морозостійкість, цикл	410	420	425	430	418	410
Коефіцієнт насичення	96	98	99	99	98	98
Температура обпалювання, $^{\circ}\text{C}$	1400	1420	1430	1440	1410	1440



Аналіз результатів випробувань дозволяє зробити висновок про те, що наявність у запропонованій сировинній суміші для отримання портландцементного клінкеру, окрім  $TiO_2$ ,  $Cl_2$ , таких компонентів, як  $Ta_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NbO_2$  та ін., збільшує коефіцієнт насичення до 99, покращує спікання, поліпшує декарбонізацію при обпалюванні, підвищує термостійкість, знижує температуру обпалювання (спікання).

#### Бетонна суміш

Синтезована бетонна суміш включає цемент, заповнювач та добавку, в якості добавки містить водний розчин техногенних відходів гірничо-металургійного комбінату при такому співвідношенні компонентів, мас. %: цемент 10,-15,0; заповнювач 82,0-89,5; добавка 0,5-3,0.

Полі функціональність техногенних відходів, що застосовуються у вигляді добавки, пояснюється її хімічним складом.

Ця добавка добре розчиняється у воді і може використовуватись у вигляді водного розчину при приготуванні бетонних сумішей, а також у вигляді складової шихти, шлікера та ін. Добавку вводять у кількості 0,4 – 3,5 мас. %, при цьому вміст хлору у розрахунку на суху речовину, введена в бетон, не повинен перевищувати 1,5%. Наявність іонів хлору надає бетонній суміші пластичності, зручного укладання, одночасно забезпечує прискорення твердіння.

$FeCl_3$ , що входить до складу добавки, збільшує термін служби бетонів і робить їх більш щільними і вологонепроникними, що дуже важливо у гідротехнічному будівництві, а також при ремонті і відновленні штучних інженерних споруд.  $NbCl_5$ ,  $VCl_5$ ,  $TaCl_5$ ,  $TiCl_4$  надають бетонній суміші антикорозійної стійкості та ін.

Завдяки великій об'ємній масі і хорошим в'язучим властивостям добавка дозволяє скоротити витрати цементу на 10 – 15%.

Спосіб приготування бетонної суміші полягає в тому, що добавку – техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату – гідролізують водою на установці гідролізу хлоридів до отримання розчину з густиною  $1,05 \text{ г/см}^3$ , а потім рівномірно подають у бетонозмішувач і замішують з іншими компонентами відповідно до складів, наведених у таблиці 5.

Сировинні склади

Компоненти	Склад сировинних компонентів, мас. %					
	1	2	3	4	5	6
Цемент	8,5	10,0	12,5	15,0	17,5	15,0
Заповнювач	91,1	89,5	85,5	82,0	79,3	85,0
Добавка	0,4	0,5	2,0	3,0	3,2	-

Характеристика фізико-механічних властивостей дослідних зразків бетонних сумішей, визначених у відповідності до діючих стандартів, наведена в таблиці 6.

Таблиця 6

Фізико-механічні властивості

Показники	Сировинна суміш					
	1	2	3	4	5	6
Початок тужавлення, хв.	45	45	52	65	70	75
Кінець тужавлення, хв.	230	220	235	250	260	260
Осадка конуса, см	1,9	2,0	2,5	3,0	3,0	2,5
Морозостійкість, цикл	340	360	350	380	385	315
Міцність при стисканні, МПа	40,5	41,8	42,3	42,8	43,0	35,8

Аналіз даних, наведених у таблиці 6, показує, що у порівнянні з сумішшю без додавання добавки (склад № 6), суміш з добавкою має переваги майже за всіма фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками, що значно розширює сферу її застосування.

#### Будівельний розчин

Будівельний розчин, який включає цемент, пісок, добавку і воду. У якості добавки використовуються техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату, при такому співвідношенні компонентів, мас. %: цемент 12-15; пісок 60-75; техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату 3-7; вода решта.

Дослідні зразки будівельного розчину готують у такий спосіб. Спочатку у бетонозмішувач завантажують половину від дозованої води, цемент, пісок та техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату, після чого додають решту води і всі компоненти ретельно перемішують протягом 5 хвилин. Склад і властивості будівельних розчинів наведені у табл. 7

Таблиця 7

Основні властивості будівельних розчинів

№ склади	Вміст компонентів, мас. %				Зручність укладання за зануренням конусу, мм	Межа міцності, МПа у віці 28 діб.		Водоутримуюча здатність, %
	Цемент	Пісок	Добавка	Вода		На стискання	На згин	
1	16,6	75,4	-	8,0	7,5	5,5	1,8	40
2	12,0	75,0	7,0	6,0	10,0	8,5	2,7	50
3	13,5	73,5	5,0	8,0	10,5	8,7	2,7	51
4	15,0	60,0	3,0	7,0	9,5	7,5	2,2	45

Дані, наведені в таблиці 7, підтверджують переваги будівельного розчину з добавкою відходу гірничо-металургійного комбінату за усіма основними технологічними показниками.

**Фрита для грунтовой эмали.**

Синтезована фрита для грунтовой эмали, яка включає оксиди кремнію, натрію, кальцію, алюмінію, бору, кобальту, додатково містить добавку – техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату при такому співвідношенні компонентів, мас. %: SiO<sub>2</sub> – 33,1-38,8; Na<sub>2</sub>O – 18,7 – 20,8; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,7 – 10,8; CaO 8,1 – 10,1; CoO 0,2 – 0,4 добавка решта.

Точно віддозовані сировинні матеріали у відповідності до складів, наведених у таблиці 1 ретельно перемішують, завантажують їх у піч для варіння і оплавляють протягом 2 – 2,5 годин при 1250 – 1280<sup>0</sup>C. При варінні фрити, насамперед, слід звертати увагу на постійність температури в печі. Це гарантує рівномірність плавлення шихти. Пробу на нитку (провар) проводять після 1,5 – 2,0 годин варіння. Нитка не повинна містити великих вузликів, але бульбашки допускаються. Готовий розплав випускають з печі в холодну воду для швидкого його охолодження з одночасним гранулюванням. Отримані гранули з необхідними добавками розмелюють в шарових млинах мокрим способом. Основні млинові добавки вводять у таких кількостях: на 100 мас. частин гранул, мас. %: вода – 35 – 40; глина – 5,0 – 7,0; кварцовий пісок – 10,0 – 12,0; бура – 0,2 – 0,4. Після подрібнення шлікер старіє 24 г., потім його „заправляють” до потрібної консистенції 8 – 11 г/дм<sup>3</sup>.

Отриманий шлікер наносять на попередньо підготовлену сталь з добавкою четвертинної солі методом пульверизації. Потім здійснюють сушіння і обпалювання при температурі 860 – 870 <sup>0</sup>C протягом 3 – 4 хвилин. Основний склад фрити представлений у таблиці 8.

Таблиця 8

*Сировинні склади*

Компоненти	Мас, %				
	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	43,1	38,8	35,4	33,1	30,5
Na <sub>2</sub> O	19,8	20,8	19,4	18,7	20,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,0	10,8	9,4	8,7	9,4
CaO	11,0	10,1	9,7	8,1	9,1
CoO	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату	15,0	19,3	28,9	27,7	30,5

Характеристика фізико-механічних та експлуатаційних властивостей пропонує мого складу фрити для грунтовой эмали у порівнянні з прототипом наведена в таблиці 9.

Таблиця 9

*Характеристика основних властивостей*

Показники	Склади			Склад без добавки відходів
	1	2	3	
Міцність на удар на приладі НПП, %	91,4	97,8	87,8	95-97,5
Втрата ваги емалевого покриття при крученні на машині К-1 (г/см <sup>3</sup> )	0,7	0,3	0,6	0,19-0,77
Схильність до вади „риб’яча луска” - час появи першої лусочки, хв.	91	99	93	71-87

Порівняльні дані, наведені в таблиці 9, підтверджують можливість отримання більш якісного покриття по сталевим поверхням.

**Емалевий шлікер**

Отриманий емалевий лікер, включає фриту системи SiO<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO – Na<sub>2</sub>O, глину і воду, відповідно до корисної моделі додатково містить техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату при такому співвідношенні компонентів, м.ч.: фрита – 100; вода – 37-45; техногенні відходи гірничо-металургійного комбінату – 5-10.

Масу готують таким чином. Фриту компонентних складів, наведених в таблиці 1 і 15-25%-ний розчин техногенних відходів завантажують у шаровий млин, де здійснюють розмелювання протягом 18-20 годин. Потім, протягом 24 годин, відбувається старіння шлікера. Отриманий емалевий шлікер характеризується такими параметрами: питома вага – 1,58-1,67 г/см<sup>3</sup>; рН 8,9-11,6; в’язкість – 18-20 по В№4; водовіддача, виміряна приладом ВМ, - 10 – 16 см<sup>3</sup>/30 хв.

На хімічно оброблену сталь з додаванням четвертинних солей наносять шлікер шляхом занурення або пульверизацією. Потім здійснюють сушіння при температурі 110-130 <sup>0</sup>C з подальшим обпалюванням при 820-840 <sup>0</sup>C протягом 3 – 4 хвилин.

Таблиця 10

*Сировинні склади*

Компоненти	Склад фрити		
	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	47,5	41,0	52,0
Na <sub>2</sub> O	20,5	23,0	20,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0	20,0	15,0
CaO	9,0	1,0	2,0
Оксиди Fe Al Ni Co Mg	10,0	15,0	11,0
Всього	100,00	100,00	100,00

Таблиця 11

*Компонентний склад дослідних зразків емалевого шлікера*

№ п/п	Фрита			Техногенні відходи	Глина	Вода
	1	2	3			
1	50	25	25	5,0	2,0	37
2	70	15	15	8,0	3,0	40
3	30	40	30	9,0	4,0	45

Таблиця 12

*Фізико-механічні властивості дослідних складів емалевого шлікера*

Показник	Сировинні склади			
	1	2	3	Без добавки відходів
Стійкість до 20% HCl, мг/см <sup>2</sup>	0,32	0,29	0,34	0,41
Стійкість до 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мг/см <sup>2</sup>	0,74	0,75	0,79	0,84
Стійкість до 2% NaOH, мг/см <sup>2</sup>	0,27	0,31	0,35	0,44
Стійкість до 10% NaOH, мг/см <sup>2</sup>	0,25	0,28	0,26	0,33
Температура оплавлення, <sup>0</sup> C	840	850	860	880

Дані, наведені в таблиці 12, показують, що емалевий шлікер з додавання відходів гірничо-металургійного комбінату має високі експлуатаційні властивості, а його використання дозволить знизити витрати електроенергії, збільшити термін служби нагрівачів і обпалювальних приладів, що забезпечить суттєве зниження собівартості емальованих виробів.

**Висновки.** В роботі детально розглянуті технологічні схеми видобування, збагачення та переробки рідкометалічної сировини. При цьому існуючі на комбінаті технології та обладнання сприяють формуванню техногенних відходів, які містять s-, p-, d – елементи. Ці відходи до теперішнього часу не знаходили кваліфікованого використання та сприяли забрудненню оточуючого природного середовища.

Авторами роботи запропоновані спосіб виготовлення будівельних матеріалів з залученням s-, p-, d – елементів, які входять у склад техногенних відходів Вільногорського гірничо-металургійного комбінату.

### ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Звіт про екологічний аудит філіалу „Вільно гірський гірничо-металургійний комбінат, ЗАТ „Кримський ТИТАН”, м.Дніпропетровськ.-2005, 126с.
2. Металлургия циркония и гафния. Барышников Н.В., Гегер В.Э. Денисова Н.Д. Казайн А.А., Кожемякин В.А., Нехамкин Л.Г., Родякин В.В., Цылов Ю.А., М.: «Металлургия», 1979. 208 с.
3. Аксиоматические основы технологии бетона /Савин Л.С., Савин Ю.Л., Пшинько А.Н., Подгорная Е.О., Макаров Б.С.// Ресурсосберегающие технологии в транспортном и гидротехническом строительстве// Строительство: Сб. научн. тр. ДИИТа. – Днепропетровск: Арт-Пресс, 1998. – Вып. 5. – с.15-20.
4. Бетонная смесь, как биохитехносистема /Пшинько А.П., Савин Л.С., Подгорная Е.О.,Савин Ю.Л., Лисняк В.П./ Строительство: Сб. научн. тр. ДИИТа. – Днепропетровск: Арт-Пресс, 1998. – Вып. 5. – с.20-24.
5. Элементы синергетики в бетоноведении /Большаков В.И., Заяц Ю.Л., Савин Л.С., Савин Ю.Л. // Строительство: Сб. науч. тр. ДИИТа. – Днепропетровск: 1999. – Вып. 6. – с.12-18.
6. Эколого-экономический подход к вопросу об утилизации отходов ГПК //Кравченко О.В., Савин Л.С.//Строительство: Сб. научн. тр. ДИИТа. – Днепропетровск: 1999. – Вып. 7. – с.67-63.
7. Использование достижений теоретического и прикладного материаловедения при подготовке экологов // Л.С. Савин, Е.А. Тимошенко, Г.Г. Шматков, Ю.Л. Савин, С.В. Василенко// Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБтаА. 2002. №11. – с. 42-46.

8. Эколого-экономическое развитие и сохранение окружающей среды //Л.С. Савин, Е.А. Тимошенко, А.П. Приходько, Г.Г.Шматков, Ю.Л. Савин, С.В. Василенко // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБтаА. 2002. № 12. – с. 41-45.
9. Физико-химические аспекты взаимодействия техногенного сырья в производстве строительных материалов //Савин Л.С., Савин Ю.Л., Чесанов Л.Г., Мосьпан В.И. // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБтаА. 2002. №21. – с. 147-154.
10. Экологические термозлементы // Савин Л.С., Савин Ю.Л., Чесанов Л.Г. // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБтаА. 2002. №21. – с. 48-52.
11. Техничко-экономические интересы и охрана окружающей среды // Ю.Л. Савин, А.П. Приходько, Л.С. Савин, Е.Ю. Савин, С.И. Федоркин // Сб. научн. тр.: Строительство, материаловедение, машиностроение: Вып. 43. – «Инновационные технологии жизненного цикла объектов жилищного-гражданского, промышленного и транспортного назначения». – Днепропетровск: ПГАСиА. 2007. – с.443-445.
12. Рішення про видачу деклараційного патенту на корисну модель „Сировинна суміш для отримання поргланццементного клінкеру”/Большаков В.І., Приходько А.П., Савін Ю.Л., Савін Л.С., Баранов Ю.Д., Лисенко С.В., Шматков Г.Г. (реєстраційний номер заявки у 2008 04169 дата подання 02.04.2008)
13. Рішення про видачу деклараційного патенту на корисну модель „Бетонна суміш”/Большаков В.І., Приходько А.П., Савін Ю.Л., Савін Л.С., Баранов Ю.Д., Лисенко С.В., Шматков Г.Г. (реєстраційний номер заявки у 2008 04196 дата подання 03.04.2008)
14. Рішення про видачу деклараційного патенту на корисну модель „Будівельний розчин”/Большаков В.І., Приходько А.П., Савін Ю.Л., Савін Л.С., Баранов Ю.Д., Лисенко С.В., Шматков Г.Г. (реєстраційний номер заявки у 2008 04168 дата подання 02.04.2008)
15. Рішення про видачу деклараційного патенту на корисну модель „Фрита для ґрунтової емалі”/Большаков В.І., Приходько А.П., Савін Ю.Л., Савін Л.С., Баранов Ю.Д., Лисенко С.В., Шматков Г.Г. (реєстраційний номер заявки у 2008 04159 дата подання 02.04.2008)
16. Рішення про видачу деклараційного патенту на корисну модель „Емалевий шлікер”/Большаков В.І., Приходько А.П., Савін Ю.Л., Савін Л.С., Баранов Ю.Д., Лисенко С.В., Шматков Г.Г. (реєстраційний номер заявки у 2008 04171 дата подання 02.04.2008)