

*Старостина И. В., канд. техн. наук, доц.,
Пендюрин Е. А., канд. сел-хоз. наук, доц.,
Толитченко А. В., аспирант*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОВАНАДИЯ

starostinairinav@yandex.ru

Проведена комплексная оценка технологических свойств и минералогического состава шламовых отходов текущего производства и из шламохранилищ производства ванадийсодержащих продуктов. Определены основные направления использования шламовых отходов.

Ключевые слова: шлам, гетерогенные системы, коллоидные частицы, гипсосодержащий материал, минеральный состав, гипсовые вяжущие.

Проблема накопления промышленных отходов имеет ряд серьезных экологических и экономических аспектов. Наиболее эффективным решением этой проблемы является внедрение малоотходных и безотходных технологических систем, что предполагает разработку замкнутых технологических производств, обеспечивающих многократное использование продуктов и комплексное использование природного сырья. Использование отходов и побочных продуктов различных отраслей промышленности способствует энерго- и ресурсосбережению основного производства, расширению номенклатуры выпускаемой продукции, а также позволяет освободить тысячи гектаров земельных угодий пригодных для сельскохозяйственного использования, занятые под отвалы и шламохранилища и снизить степень техногенного загрязнения всех компонентов окружающей природной среды.

По степени воздействия на окружающую среду металлургия занимает одно из ведущих мест среди других отраслей промышленности. На основных технологических переделах производства черных, цветных металлов и ферросплавов образуются такие побочные продукты как шлаки, шламы, пыли газоочисток, химико – минералогический состав и физико – механические свойства которых позволяют считать их ценным сырьем. Одной из причин неудовлетворительно использования подобных вторичных ресурсов является отсутствие соответствующей информации об образовании и наличии отходов, их свойствах и возможных направлениях и технологиях применения.

Особое место в проблеме рационального использования отходов металлургических предприятий занимает вопрос утилизации шламовых композиций, и в частности шламов водоочистки производства ферросплавов. Технологическая схема получения пентоксида ванадия и феррованадиевых продуктов в условиях ЗАО «ЕВРАЗ

Ванадий-Тула» включает подготовку ванадийсодержащего сырья, окислительный обжиг, выщелачивание и осаждение соединений ванадия. Применение специальных реагентов позволяет осуществить очистку образующихся технологических растворов и реализовать многократное их использование. В результате обработки кислотосодержащих растворов и сточных вод формируются шламовые отходы - железосодержащий концентрат (ЖК) и композиция известково-гипсовая (КИГ), которые в настоящее время практически не используются и накапливаются в шламохранилище. Основным препятствием на пути их эффективного использования является недостаточная изученность минералогического состава, структуры и физико-химических свойств.

Целью данной работы явилось комплексное изучение физико-химических свойств и минералогического состава шламовых отходов – железосодержащего концентрата (ЖК) и композиции известково-гипсовой (КИГ), образующихся в условиях ЗАО «ЕВРАЗ Ванадий-Тула», текущего производства и из шламохранилищ. В соответствии с целью работы были сформулированы следующие задачи:

- провести сравнительный анализ минералогического состава шламов, образующихся на различных этапах технологического процесса получения ванадийсодержащей продукции;
- проанализировать влияния условий и длительности хранения на шламовых площадках на минералогический состав, структуру и физико-химические свойства шламов.

Исследуемые шламовые отходы текущего производства – ЖК и КИГ представляют собой пастообразные тонкодисперсные системы с влажностью до 70% черного и темно-коричневого цвета, химический состав и основные технологические свойства которых представлены в табл. 1–3.

Таблица 1

Химический состав ЖСК и КИГ в пересчете на сухое вещество, мас.%

Материал	Содержание компонентов, мас.%							
	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
ЖСК	18,0	15,0	8,0	7,0	3,0	40,0	–	–
КИГ	2,0-5,0	15-25	0,05-1,0	10-25	1,5-4,0	0,3-2,0	0,2-0,4	2-4

Таблица 2

Технологические свойства исследуемых материалов

Характеристики	текущее производство		длительность хранения в условиях шламохранилища	
	КИГ	ЖК	около 1 года	более 5 лет
рН водной вытяжки	8,65 – 12,43	5,45	5,8 – 7,9	11,7 – 12,2
Истинная плотность, г/см ³	1,83-2,24	3,74	2,60 – 2,69	2,07 – 2,1
Насыпная плотность, г/см ³	0,65-0,67	1,17	1,23 – 1,41	0,75 – 0,80

Таблица 3

Гранулометрический состав анализируемых материалов

Материалы		Фракции, мкм									
		5	10	20	50	80	100	150	200	400	600
сроки хранения	около 1 года	6,3	6,7	3,5	16,5	13,4	26,9	11,4	11,7	2,8	0,8
	более 5 лет	16,6	13,5	6,1	25,0	12,4	13,7	5,4	5,6	1,3	0,4
текущее производство	КИГ	23,2	12,9	13,3	23,1	9,8	4,7	6,9	3,2	2,7	0,2
	ЖСК	10,6	5,9	7,9	16,2	23,8	8,9	10,2	3,6	2,7	0,2

Минералогический состав шламовых отходов текущего производства и из шламохранилищ оценивали по результатам рентгенофазового анализа. Анализ дифрактограмм ЖСК текущего производства показал (рис. 1), что в пробе присутствуют, главным образом, двухводный сульфат кальция d(A)= 7,762; 4,332; 3,834; 3,089; 2,889; 2,092; 1,824 и железосодержащие фазы: наиболее интенсивные аналитические линии

принадлежат вюститу d(A)= 2,471; 2,141 и гематиту d(A)= 3,723; 2,714; 2,536; 2,219; 1,850; 1,699. Присутствуют также карбонат кальция d(A)= 3,089; 2,295; 2,092; 1,912; 1,87, высокосульфатная форма гидросульфогеррита кальция (3CaO·Fe₂O₃·3CaSO₄·32H₂O) d(A)=9,612; 5,926; 2,763, а также фиксируются следы гидроксида кальция d(A)= 4,941; 3,187; 2,614; 1,784; 1,699.

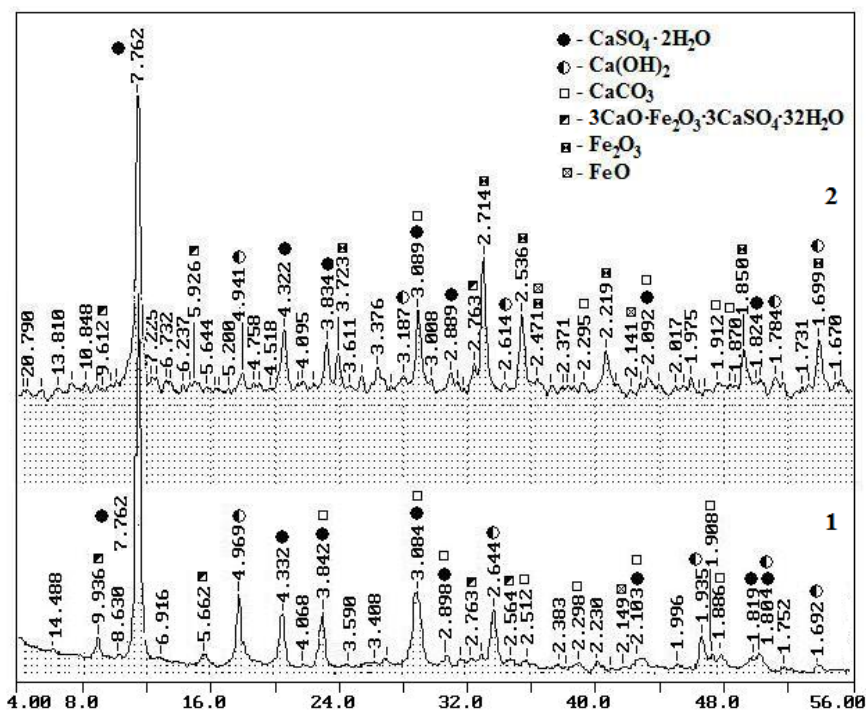


Рис. 1. Рентгенограммы материалов текущего производства: 1 – КИГ; 2 – ЖСК

КИГ текущего производства имеет четкую мелкокристаллическую структуру с размером частиц 5-50 мкм, основные минералы: двухводный сульфат кальция d(A)= 7,762; 4,332; 3,842;

3,084; 2,898; 2,103; 1,819; 1,804; остаточное содержание гидроксида кальция d(A)= 4,969; 2,644; 1,935; 1,804; 1,692; 1,488, что обеспечивает высокую щелочность водной вытяжки

($pH=12,43$). Присутствует высокосульфатная форма гидросульфогеррита кальция $d(A)=9,936; 5,662; 2,763; 2,564$ и незначительное количество оксидов железа – FeO $d(A)=2,149$.

Формирование отходов на шламохранилище происходит за счет совместного хранения и смешения двух видов шламов – ЖК и КИГ. Пробы отходов, отобранные на территории шламохранилища и длительностью хранения

около 1 года, характеризуются высокой аморфизированностью структуры, преобладающая фракция – 50-100 мкм. Аналитические линии РФА соответствуют двухводному сульфату кальция $d(A)=7,694; 4,301; 3,818; 3,074; 2,885$; оксидам железа Fe_2O_3 $d(A)=3,700; 2,706; 2,529; 2,542; 2,217; 1,847; 1,698$ и FeO $d(A)=2,146; 2,462; 1,517$ (рис. 2).

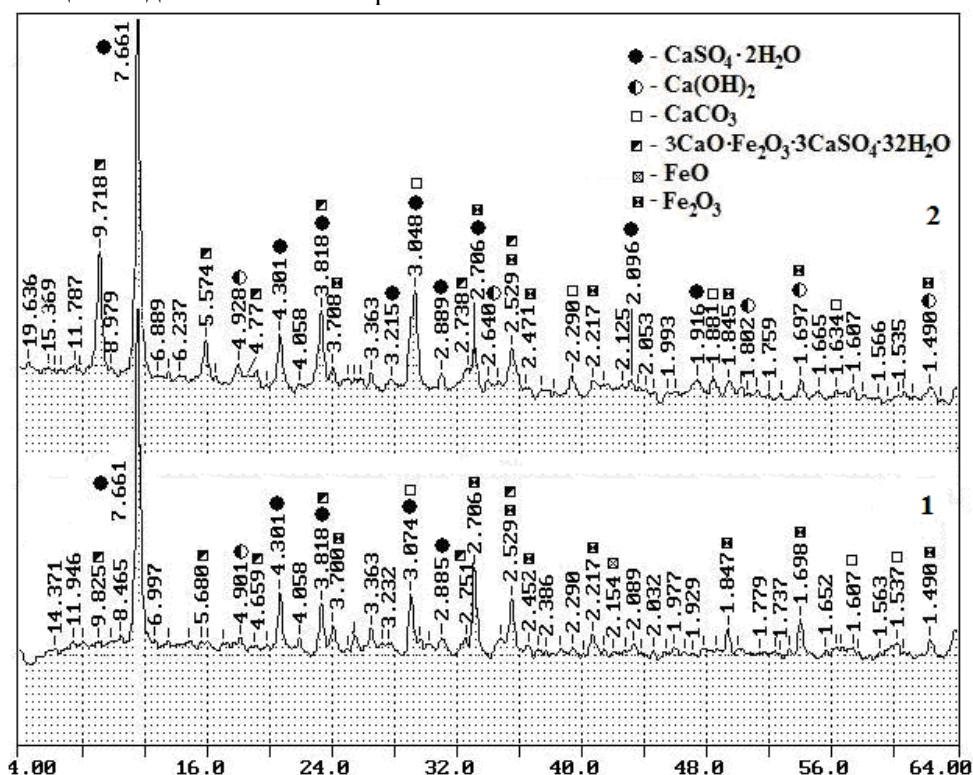


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа проб различного срока хранения на шламохранилище:

1 – около 1 года; 2 – более 5 лет

Для материалов, отобранных на участке шламонакопителя вблизи границы котлована, длительностью хранения более 5 лет, характерна неоднородность структуры, наличие каменных включений до 10-15%. В результате высыхания при открытом длительном хранении отходов сначала образуется дисперсная система, частицы которой связаны в пространственный каркас, в дальнейшем происходит медленное частичное отверждение шламов. Минералогический состав – сложный (рис. 2), с преобладанием двухводного гипса и железистых соединений, отличается повышенным содержанием высокосульфатной формы гидросульфогеррита кальция $d(A)=9,718; 5,574; 4,77; 3,818; 2,738$. Остаточное содержание гидроксида кальция $d(A)=4,928; 2,64$ формирует щелочную среду водной вытяжки ($pH=11,74$).

Согласно литературным данным [1, 2], образование высокосульфатной формы гидросульфогеррита кальция – $3CaO \cdot FeO_2 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ происходит при взаимодействии раствора сульфата железа с из-

вестковым молоком в присутствии гипсовой составляющей. Причем, наличие данного минерала в закристаллизованном состоянии характерно для проб длительного хранения, водная вытяжка которых характеризуется значительной щелочностью – pH более 8,5. В остальных пробах $Ca_6Fe_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ присутствует в незначительных количествах и, преимущественно, в аморфизированном состоянии. Следовательно, формирование высокосульфатной формы гидросульфогеррита кальция происходит в результате перекристаллизации в щелочной среде в течение длительного времени основных минеральных фаз – двухводного сульфата кальция, гидроксида кальция и аморфизированных железистых компонентов, часть которых, вероятно, находится в виде гидроксидов железа, как основного продукта гидролиза солей железа, присутствующих в сточной воде данного производства.

Таким образом, анализируя полученные данные, шламовые отходы феррованадиевого производства представляют собой гетерогенные коллоидные дисперсные системы, в которых

твёрдой фазой являются тонкодисперсный двухводный гипс, гидроксид и карбонат кальция, оксиды железа, растворимые и малорастворимые соли кальция, натрия, калия, а также гидроксиды металлов, что позволяет сделать предположения о возможности их использования в качестве:

- техногенного сырьевого ресурса для получения гипсовых, ангидритовых и композиционных вяжущих систем;
- эффективного сульфатного мелиоранта при рекультивации щелочных сельскохозяйственных угодий;

- наполнителя при производстве керамических материалов;

- пигмента-наполнителя для производства масляных и силикатных красок, плиточных и рулонных материалов для покрытия полов и др.

Нами были проведены предварительные исследования по получению гипсовых вяжущих веществ на основе изучаемых техногенных материалов. С этой целью дополнительно определяли содержание двухводного и полуводного сульфата кальция в отходах, результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание полуводного и двухводного сульфата кальция, мас. %

Содержание, мас. %	Длительность хранения			
	около 1 года	более 5 лет	текущее производство	
			КИГ	ЖСК
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	0 – 1,02	0 – 4,12	1,07 – 2,11	5,7
CaSO ₄ ·2H ₂ O	19,7 – 28,8	78,6 – 81,5	46,4 – 90,1	29,0

Поскольку материалы текущего производства характеризуются повышенным содержанием двухводного сульфата кальция, то они были использованы в дальнейших исследованиях. Де-

гидратацию проводили «мокрым» способом – автоклавированием. Характеристики полученных гипсовых вяжущих веществ представлены в табл. 4.

Таблица 4

Условия обработки техногенного сырья и свойства полученных гипсовых вяжущих веществ

№ п/п	Материал	Условия автоклавной обработки		Нормальная плотность гипсового теста, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности, МПа, при	
		давление, атм.	длительность, час			изгибе	сжатии
1	КИГ	1,0	0,5	110	0,80	1,95	4,2
2	ЖСК			60	1,25	1,35	2,6
3	КИГ	2,1	0,5	92	0,74	1,90	3,4
4	ЖСК			60	1,30	1,50	2,7

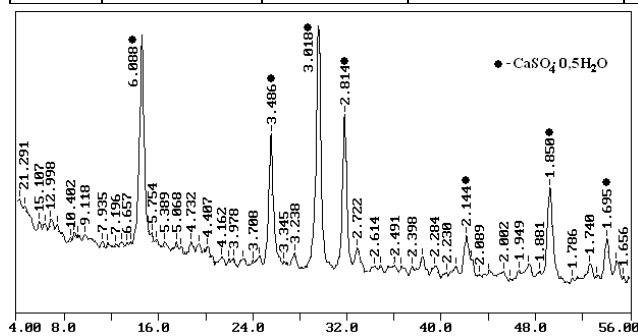


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов дегидратации КИГ текущего производства при давлении 2,1 атм. и длительности 0,5 час.

Результатом дегидратации КИГ является полуводный сульфат кальция, о чем свидетельствуют результаты РФА (рис. 3). Водо-гипсовые отношения суспензий на основе дегидратированных шламов КИГ характеризуются повышенными значениями (0,92-1,1), что указывает на формирование полуводного гипса β-модификации с высокой удельной поверхно-

стью. Прочность на сжатие полученных гипсовых вяжущих составляет от 3,4 до 4,2 МПа, что позволяет рекомендовать их к применению в шпаклевочных и штукатурных составах, при получении сухих строительных смесей и композиционных гипсосодержащих материалов.

Таким образом, комплексное исследование свойств шламовых отходов производства феррованадия позволяет определить направления их последующего использования, например, для получения гипсовых вяжущих веществ, и позволяет перевести материалы подобного рода из категории отходов в разряд побочных продуктов производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
2. Андреева Н.А. Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие/ Н.А. Андреева; СПбГАСУ. – СПб., 2011. – 67 с.