

ЗАСТОСУВАННЯ ШЛАМІВ ВИРОБНИЦТВА ТИТАН - ДІОКСИДУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

О. Ю. Мараховська, канд. техн. наук, доцент;

О. В. Павленко, канд. техн. наук, старший викладач;

Н. О. Круглова, аспірант;*

Г. В. Платоненко, студентка,

*Шосткинський інститут Сумського державного університету,
м. Шостка*

**Сумський державний університет, м. Суми*

Досліджені фізичні та хімічні характеристики вторинного шламу виробництва титан-діоксиду пігментного за сірчанокислотною технологією. Показано доцільність використання первинного, вторинного шламу та їх суміші у виробництві будівельної кераміки.

Ключові слова: титан-діоксид пігментний, виробництво, використання шламу, будівельна кераміка.

Исследованы физические и химические характеристики вторичного шлама производства титан-диоксида пигментного по сернокислотной технологии. Доказана целесообразность использования первичного, вторичного шлама и их смеси в производстве строительной керамики.

Ключевые слова: титан-диоксид пигментный, производство, шлам, строительная керамика.

ВСТУП

Виробництво основної хімічної промисловості пов'язане, як правило, з утворенням великої кількості відходів. Так, наприклад, у результаті отримання титан (IV) оксиду пігментного за сульфатнокислотною технологією утворюються тверді відходи, так звані «чорні шлами», кількість яких з кожним роком збільшується. Дуже актуальним напрямом утилізації різноманітних відходів є створення маловідхідної технології з використанням шламів у будівельних матеріалах [1]. У виробництві будівельної кераміки використовуються відходи збагачення руд [2], шлаки металургійної промисловості, такі як ваграночні та металургійні шлаки [3-5], зола виносу ТЕС [6], лужні осадкові відходи підприємств машинобудівної галузі [7], зола від спалювання осадів стічних вод [8] та багато інших техногенних відходів [9]. Існують технології виробництва цегли й із використанням навіть токсичних компонентів (гальванічного шламу), які знезаражуються і спікаються (імобілізуються) в процесі випалу. Наприклад, у Німеччині гальванічні шлами, що містять гідроксиди важких металів, використовуються як добавка до сировинної маси для виготовлення цегли [10]. Добавка шламу до шихти в кількості до 5% не надає останній токсичних властивостей [11]. Отже, вирішується ряд локальних і регіональних еколого-охоронних проблем. По-перше, скорочується територія, що відводиться під відвали, і корисна земля використовується для потреб міста. По-друге, залучаються до справи тисячі тонн небезпечних для довкілля речовин. По-третє, відпадає необхідність у додатковому розробленні піщаних кар'єрів для керамічних виробництв, що також поліпшує екологічну обстановку. По-четверте, одержання цегли із включенням відходів промислового виробництва більш економічно, аніж на основі традиційних сировинних матеріалів. Більше того, при застосуванні добавок зі вторинних матеріалів часто поліпшуються міцність, морозостійкість і зовнішній вигляд виробів. До того ж при обробці промвідходів не існує

потреби в спеціальному обладнанні: млини й сита є на будь-якому цегельному заводі.

З метою комплексної переробки титанвмісних відходів була розроблена сульфатнокислотна технологія вилучення з кислих шламів остаточної кількості сполук титану. Після вилучення утворюється так званий вторинний шлам, який становить 35-45 % від вихідного шламу. Цей шлам був досліджений з точки зору використання у виробництві будівельних матеріалів як окремо, так і в суміші з вихідним шламом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА РЕЗУЛЬТАТИ

Дослідження складу вторинного шламу

Склад вторинного шламу було вивчено з використанням хімічних та інструментальних методів аналізу.

Якісний та кількісний хімічний аналіз виконували з використанням стандартних методик [6-7, 12]. Хімічний склад вторинного шламу наводиться у табл. 1.

Таблиця 1 – Склад сухого зразка вторинного шламу (у перерахунку на оксиди), %, за результатами хімічного аналізу

Компоненти	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CuO	MnO	CaO	ZrO	SO ₃
Вміст, %	6,05	23,99	51,38	0,07	0,66	0,54	0,08	10,36

Як бачимо з таблиці, основні елементні складові шламу: TiO₂ (52%), Fe₂O₃ (24 %), SiO₂ (6 %), SO₃(10 %). Серед домішок відсутні радіоактивні та важкі метали. Хімічний склад шламу дозволяє стверджувати, що відходи, отримані після додаткового вилучення титану, можуть бути використані для виробництва цегли.

Для уточнення фазового складу шламу, а також для вивчення характеру термічних ефектів зразків шламів були проведені їх термогравіметричні дослідження на дериватографі Q-1500D системи Паулік-Паулік-ЕРДЕЙ,. Методами TG, DTA, DTG (рис. 1) показано, що в інтервалі температур 300-440°C відбувається розкладання кристалогідратів сульфатної кислоти і спостерігається часткова сульфатизація оксидів, а розкладання утворених сульфатів проходить в інтервалі температур 520-620°C. Вище 600°C відбувається тільки розкладання ферум- і титан-сульфатів.

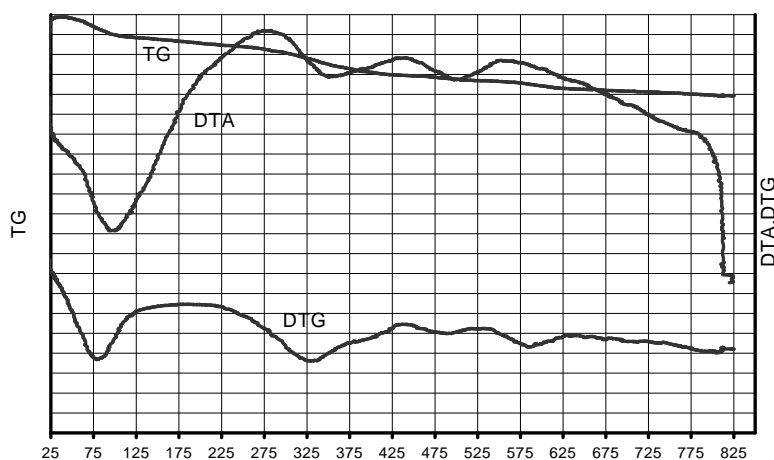


Рисунок 1 – Термограма вторинного шламу (наважка 0,96 г, після прожарювання 0,85 г)

За класифікацією П. І. Боженова [1], шлам належить до першої групи класу Б, тобто твердих речовин, що утворені в результаті фізико-хімічних процесів нижче температури спікання. За технологічним значенням він може мати комплексний вплив на якість керамічного виробу: зменшувати формувальну вологість, надавати черепку забарвлення [13, 14], зменшувати температуру обпалу [5].



Рисунок 2 – Вторинний шлам, випалений за температури 600°C

Сполуки сульфуру, що наявні в шламi у вигляді сульфатів та вільної сульфатної кислоти, можуть привести до руйнування виробів під час випалу за рахунок виділення SO_3 , а також до утворення на поверхні виробів висолів розчинних сульфатнокислих солей [11]. Зважаючи на це, було проведено попередній випал вторинного шламу при температурі 600 °C до розкладання сульфатнокислих сполук. Зовнішній вигляд обпаленого зразка наведений на рис. 2.

Проведений аналіз зразків після випалу свідчить про зменшення у складі шламу незв'язаної сульфатної кислоти (рис. 3.)

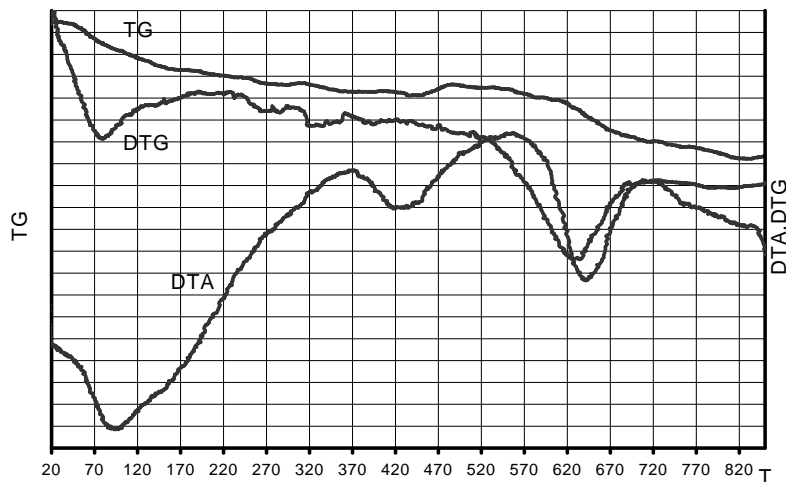


Рисунок 3 – Термограма шламу після попереднього прожарювання (наважка 1,06 г, після прожарювання 0,96 г)

Отримання зразків будівельної кераміки з використанням шламу

З метою підтвердження висунутої пропозиції та вибору оптимальних режимів було отримано зразки керамічних виробів із добавкою вищезазначеного шламу та суміші шламів і проведено дослідження їх властивостей. З метою порівняння впливу складу шламу на властивості будівельної кераміки у дослідженні було використано первинний титанвмісний шлам виробництва титан (IV) оксиду, вторинний шлам після додаткового вилучення титану та суміш цих двох компонентів у різних співвідношеннях. Усі зразки промивалися до значення рН 6-6,5 та обпалювалися за температури 600°C, яка була обрана оптимальною за попередніми дослідженнями. За основу було обрано спондилову глину

Ірпінського родовища. Спондилова глина є коштовною сировиною для одержання ефективної будівельної цегли [15]. Хімічний склад зразків спондилової глини наведений у табл. 2.

Таблиця 2 - Хімічний склад зразків спондилової глини

Компоненти	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Інше
Вміст, %	59,96	10,46	3,10	10,97	1,45	0,28	1,36	1,58	10,52

Фізико-хімічні дослідження зразків і визначення їх технологічних властивостей виконувалися за стандартними методиками [16-17] та методиками ДСТУ 530-95, ДСТУ 7025-91, ДСТУ 8462-85, ГОСТ 24816-81.

Лабораторні випробування сировини для одержання цегли методом пластичного формування

Підготовку мас для виконання лабораторних випробувань проводили з урахуванням фізико-хімічних властивостей глини і її керамічних характеристик.

За фізико-хімічними властивостями можливе додавання в шихту сполук барію або нанесення захисних покриттів на свіжосформований сирець із метою запобігання появи висолів на поверхні виробів після випалу. За сушильними властивостями добавка шламу при виготовленні цегли сприяла зменшенню чутливості до сушіння. Для порівняння були виготовлені зразки з добавкою кварцового піску.

Підготовку дослідних мас для формування зразків цеглинок і повнотілих кубиків виконували пластичним способом. За цим способом глинисту сировину піддавали грубому здрібнюванню, змішували й зволожували до формувальної вологості в глиномішалці.

Формування зразків проводилися на лабораторному вакуумному пресі «Verdes». З кожної маси були відформовані повнотілі зразки-кубики розміром 20x20x20 мм для визначення характеристик випалених зразків.

Дослідження випалювальних властивостей

Після сушіння були відібрані зразки для проведення випалу. Випал лабораторних зразків проводився в електричній печі при температурі 900°C за таким режимом:

- підйом від 20°C до максимальної температури зі швидкістю 120 °C/год - 7,5 – 8 годин;
- витримка при кінцевій температурі - 2 години;
- охолодження - 24 години.

Після випалу зразки із глини з добавкою шламу мають чистий дзвінкий звук.

Фотографії отриманих зразків наведені на рис. 4. Можливе в подальшому проведення додаткових досліджень глинистої сировини, спрямованих на розширення колірного асортименту цегли.

Зразки цегли були досліджені за такими показниками, як щільність, володопоглинання та міцність при стисканні [17].

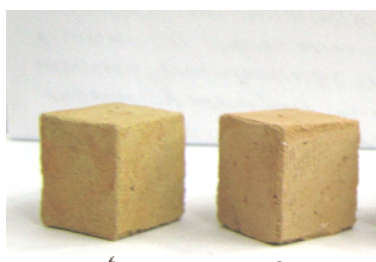


Рисунок 4 – Зразки сформованих кубиків із додаванням суміші первинного та вторинного шламу в співвідношенні 1:1 (умови спікання: T=900°C, розміри 2x2x2см)

Результати фізико-механічних випробувань зразків зі складених мас наведені в табл. 3 та подані на рис. 5 (наведені середні значення для п'яти зразків).

Таблиця 3 – Фізико-хімічні характеристики зразків цегли

№ пор.	Відношення первинного та вторинного шламу	Добавка у шихту, %	Характеристики		
			Середня щільність, г/см ³	Міцність при стисканні, Мпа	Водопоглинання, %
1	Чиста глина	0	1,278	12	18,98
2	1:0	10	1,613	25	17,91
3		15	1,552	25	20,21
4	0:1	10	1,251	24	24,27
5		15	1,230	25	21,44
6	1:1	10	1,530	28	17,02
7		15	1,128	23	20,65
8	1:3	10	1,276	21	30,31
9		15	1,259	20	30,30
10	3:1	10	1,278	20	34,98
11		15	1,350	18	32,31

На всіх зразках, незалежно від вмісту вторинного шламу, білий наліт водорозчинних солей практично відсутній. Відзначається висока міцність при стиску обпалених зразків, що дозволить одержувати досить високу марку цегли. Найбільші міцнісні показники отримані на зразках із добавкою 10 % суміші первинного та вторинного шламів у рівному співвідношенні (дослідна маса № 6).

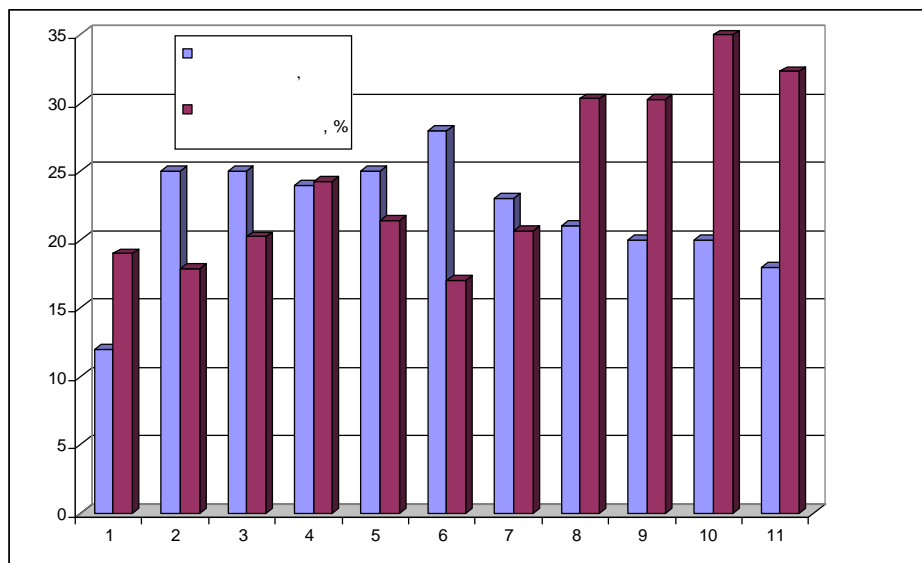


Рисунок 5 – Гістограма залежності міцності при стисканні та водопоглинанні для зразків цегли

Випробування виробів на пропарювання показали, що на всіх зразках сколи після пропарювання відсутні.

Для всіх технологічних операцій з підготовки сировинних компонентів шихти (шлам, глина) можна використовувати те саме обладнання, що є

звичним для цегляного виробництва, тому підготовку шламу й укладання її в шламосапасник може бути передбачено в заготовчому відділенні цеху виробництва цегли.

ВИСНОВКИ

За результатами вивчення фізичних та хімічних характеристик вторинний шлам після переробки титанвмісних відходів виробництва титан (IV) оксиду складається переважно з титану, феруму та силіцію оксидів.

Вищезазначений шлам доцільно використовувати як добавку в кількості 5-10 % до складу шихти у виробництві будівельної кераміки.

З метою підтвердження висунутої пропозиції та вибору оптимальних режимів було отримано зразки керамічних виробів із добавкою первинного та вторинного шламів, а також суміші шламів, які були попередньо відмиті та прожарені за температури 600 °С. Проведено дослідження їх властивостей. Одержувана цегла відповідає вимогам ДСТУ 530-95 і ДСТУ 7484-78 «Цегла й камені керамічні лицьові». Марки цегли – 100, 125 і 150.

SUMMARY

THE APPLICATION OF SLIMES OF TITAN DIOXIDE MANUFACTURE FOR BUILDING MATERIALS PRODUCTION

*Marahovska O. Yu., Pavlenko O. V., Kruglova N. O. *, Platonenko G. V., Shostka Institute of Sumy State University, Shostka; *Sumy State University, Sumy*

The physical and chemical characteristics of secondary sludge of titanium dioxide pigment production based on sulfuric acid technology are given in the article. The appropriate using of primary and secondary sludge, and mixtures thereof in the manufacture of building ceramics is proved.

Key words: *titanium dioxide pigment, production, sludge, construction ceramics.*

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Боженов П. И. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности / П. И. Боженов, И. В. Глибина, Б. А. Григорьев – М.: Стройиздат, 1986. – С.7–30.
2. Фірсов К. М. Відходи збагачення апатит-ільменітових руд – перспективна сировина для отримання вітрифікованих керамічних матеріалів / К. М. Фірсов, М. А. Чиркіна, С. А. Зозуля // I Міжнародна (III Всеукраїнська) науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23-25 квітня 2008 р., Київ // Збірка тез доповідей. – С. 191.
3. Шугайло Р. А. Влияние скорости нагрева на свойства керамики с золошлаковыми отходами / Р. А. Шугайло, О. А. Шмелева, Е. Г. Богатырева, И. С. Субота // I Міжнародна (III Всеукраїнська) науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23-25 квітня 2008 р., Київ // Збірка тез доповідей. – С. 175.
4. Подболотов К. Б. Влияние отощителей различного типа на термомеханические характеристики керамического кирпича / К. Б. Подболотов, С. К. Белинко, Е. М. Дятлова // I Міжнародна (III Всеукраїнська) науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23-25 квітня 2008 р., Київ // Збірка тез доповідей. – С. 199.
5. Абдрахимов В. З. Влияние железосодержащего металлургического шлака на физико-механические показатели кирпича / В. З. Абдрахимов, В. П. Долгий, Е. С. Абдрахимова // Восьмые академические чтения РААСН. Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения, Самара 2004. – С. 15-16.
6. Ситалло А. В. Влияние скорости нагрева на свойства глинисто-шлаковых масс / А. В. Ситалло // I Всеукраїнська науково-практична конференція з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-29 квітня 2006 р., Київ // Збірка тез доповідей. – С. 94.
7. Глинина Л. А. Использование гидроксидных осадков машиностроительных заводов в производстве строительной керамики / Л. А. Глинина, В. С. Миронов [и др.]. – М.: 1995 г.

8. Дуденкова Г. Особенности производства керамического кирпича с добавкой золы от сжигания осадков сточных вод / Г. Дуденкова, И. Левит // Строительные материалы. – 2003. – №2. – С. 20-21.
9. Дворкин Л. И. / Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368 с.
10. Найдено В. В. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства / В. В. Найдено, Л. Н. Губанов – Новгород: ДЕКОМ, 1999. - 368с.
11. Тимофеева С. С. Комплексная оценка технологий утилизации сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева, А. Н. Баранов и др. // Химия и технология воды. – 1991. – Т.13, №1. – С. 15-19.
12. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. - М.: Мир. –1971. – 502с.
13. Богдан Е. О. Взаимосвязь структуры и цветовых характеристик объёмно окрашенной архитектурно-строительной керамики / Е. О.Богдан // I Міжнародна (III Всеукраїнська) науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23-25 квітня 2008 р., Київ // Збірка тез доповідей. – С. 172.
14. Слюсарев Р. Розробка кольорових керамічних мас для виготовлення облицювальної цегли / Р. Слюсарев // I Всеукраїнська науково-практична конференція з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-29 квітня 2006 р., Київ // Збірка тез доповідей. – С. 115.
15. А.С. 1539185 СССР, МКИ С 04 В 33/00. Керамическая масса для изготовления кирпича / В. З. Абдрахимов. - Оpubл. 30.01.90 // Бюл. №4, - 1990. - №4.
16. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, И. Я. Гузман [и др.] – М.: Стройиздат, 1972. – 350 с.
17. Технический анализ и контроль производства керамики: учеб. пособие для техникумов / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов. - изд. 2-е, пер. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

Надійшла до редакції 7 липня 2011 р.