

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Вологодский государственный технический университет

На правах рукописи

УДК 628.3

Пономарева Ирина Викторовна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМА
СТОЧНЫХ ВОД ТРАВИЛЬНЫХ ОТДЕЛЕНИЙ
ПРОИЗВОДСТВА ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ КОМБИНАТОВ**

Специальность 05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы
охраны водных ресурсов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Вологда
2000

Диссертация выполнена на кафедре промышленной экологии инженерно-технического института Череповецкого государственного университета.

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент
Фоменко А.И.

Научный консультант – доктор техн. наук, профессор, академик РАЕ
Грызлов В.С.

Официальные оппоненты: доктор техн. наук, профессор,
Кривошеев Г.Г.
канд. техн. наук, зав. лаб. технологий хим.
очистки промышленных сточных вод ГНЦ
НИИ ВОДГЕО Белевцев А.Н.

Ведущая организация: металлургический комбинат ОАО «Северсталь»
(г. Череповец Вологодской обл.)

Защита диссертации состоится «___» _____ г. в _____ часов
на заседании диссертационного совета К 064.86.01 по присуждению ученой
степени кандидата технических наук в Вологодском государственном техни-
ческом университете по адресу: г. Вологда, ул. Ленина, д. 15, ауд. Актовый
зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Просим Вас принять участие в защите и прислать отзыв в 2-х экземплярах
по адресу: 160035, г. Вологда, ул. Ленина, 15.

Автореферат разослан «___» _____ 2000 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат технических наук, доцент



Е.А. Мезенева

1. Общая характеристика работы

Актуальность работы. Предприятия черной металлургии относятся к наиболее водоемким отраслям промышленности и одновременно характеризуются значительными удельными объемами образования сточных вод. При этом безвозвратно теряются ценные сырьевые ресурсы и в значительной степени происходит загрязнение природных водных систем соединениями тяжелых металлов и другими различными по составу и свойствам загрязняющими веществами. В этой связи, к научно-исследовательским приоритетам в черной металлургии относятся мероприятия, направленные на сокращение объемов образования в производственных циклах сточных вод и предотвращение их поступления в водные объекты. Данная задача решается путем разработки и поэтапного внедрения замкнутых систем водопользования. Однако, создание таких систем (замкнутого и оборотного водоснабжения) в условиях существующих производств сдерживается, в основном, по двум причинам: недостаточно обоснованными жесткими нормативными требованиями к качеству повторно используемой воды, не учитывающими специфические особенности использующих данную воду технологических процессов, и отсутствием низкочастотных эффективных технологий утилизации концентратов и шламов, выделенных из производственных сточных вод в процессе их очистки.

В связи с этим актуальными являются экспериментальная проверка качественных характеристик водных потоков, используемых в металлургических производствах в режиме замкнутого и оборотного водоснабжения, а также разработка и практическая реализация ресурсосберегающих технологий утилизации выделенных из сточных вод шламов и получение на их основе товарной продукции.

Целью работы является исследование возможностей сокращения удельных объёмов образования сточных вод в металлургическом производстве путём разработки и обоснования требований к качеству повторно используемой воды в системе водоснабжения травильных отделений производства холоднокатаного листа, повышения технико-экономических и экологических показателей данного производства путём разработки ресурсосберегающей технологии утилизации шлама отработанных растворов травильных отделений, получение на его основе железистоокисных пигментов и исследования особенностей кине-

тических закономерностей процесса синтеза пигментов на основе данного техногенного сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ качественных характеристик водных потоков замкнутой системы производственного водоснабжения металлургического комбината;
- составить балансовую схему системы производственного водоснабжения и водоотведения производства холоднокатаного листа и на ее основе провести анализ технико-экологической эффективности данного производства;
- провести анализ экологической опасности складирования шлама на площадках временного размещения твердых отходов;
- экспериментально обосновать возможность получения железистых пигментов на основе техногенного шлама производства холоднокатаного листа;
- определить оптимальные условия синтеза пигментов на основе данного техногенного шлама;
- определить кинетические характеристики исследуемых процессов;
- провести анализ технико-экологической и экономической эффективности практической реализации технологии получения пигментов на основе техногенного шлама отработанных растворов травильных отделений производства холоднокатаного листа.

Методами решения поставленных задач являлись:

- физико-химические (рентгенофазовый, спектрофотометрический) и химические методы анализа техногенного шлама и получаемых на его основе целевых продуктов;
- математическое моделирование при оптимизации параметров процесса синтеза пигментов и определении кинетических характеристик исследованных процессов;
- расчетные методы, основанные на законах химической кинетики.

Научная новизна результатов исследований состоит в том, что:

- экспериментально обоснованы допустимые уровни показателей качества воды, повторно используемой для приготовления травильных растворов, по содержанию сульфат-ионов и ионов железа;
- разработаны рекомендации по использованию стоков, очищенных на локальных очистных сооружениях, в системе производственного водоснабже-

ния травильных цехов, что повышает степень рационального использования водных ресурсов на металлургических предприятиях;

- теоретически обосновано и экспериментально подтверждено получение железоксидных пигментов с регламентированными физико-механическими характеристиками на основе техногенного шлама железного купороса;

- впервые получены кинетические характеристики исследованных процессов синтеза пигментов на основе техногенного сырья, что расширяет сырьевую базу промышленного производства пигментов.

Практическая ценность работы заключается в разработке на основе результатов выполненного исследования технических решений по организации технологической схемы получения пигментов на основе техногенного сырья, оптимизации технологических параметров данного процесса и в экспериментальном обосновании требований к качеству повторно используемой воды в системе водоснабжения травильных отделений производства холоднокатаного листа.

Реализация научно-технических результатов. Результаты данного исследования будут использованы для создания промышленной установки получения железоксидных пигментов на основе шлама железного купороса производства холоднокатаного листа на металлургическом комбинате ОАО «Северсталь».

На защиту выносятся:

- результаты анализа общей системы оборотного производственного водоснабжения металлургического комбината и локальной системы производственного водопотребления и водоотведения производства холоднокатаного листа;

- результаты экспериментального обоснования требований к качеству повторно используемой воды в системе водоснабжения травильных отделений производства холоднокатаного листа;

- результаты экспериментальных исследований получения железоксидных пигментов на основе техногенного шлама железного купороса;

- математическая модель процесса синтеза пигментов, отображающая влияние на эффективность процесса температуры, количества вводимой добавки, продолжительности синтеза;

- кинетическая модель процесса синтеза пигментов, описывающая порядок и механизм процесса;
- вариант технологической схемы процесса получения пигментов на основе техногенного шлама;
- принципиальная схема разработанного технического решения повышения технико-экономических и экологических показателей производства холоднокатаного листа путём сокращения удельных объёмов образования сточных вод и утилизации шлама отработанных растворов травильных отделений и получение на его основе железоксидных пигментов.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на научных семинарах кафедры промышленной экологии Череповецкого Государственного Университета (1998-2000 гг.).

Результаты работы опубликованы в трёх научных статьях.

Автор выражает признательность сотрудникам кафедры промышленной экологии и заведующему кафедрой физики ЧГУ, профессору Федорчуку Н.М. за оказанную помощь в проведении экспериментальных исследований, особую благодарность сотрудникам кафедры водоснабжения и водоотведения ВоГТУ профессору Янковскому А.А. и доценту Лебедевой Е.А. за помощь при выработке основных положений данной работы.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и приложений, изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 16 рис. и 35 табл. Библиографический список использованной литературы содержит 92 наименования.

2. Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований.

Первая глава посвящена анализу оборотных циклов замкнутой системы производственного водоснабжения металлургического комбината ОАО «Северсталь» и системы производственного водопотребления и водоотведения производства холоднокатаного листа, экспериментальному обоснованию требований к качеству повторно используемой воды в системе водоснабжения травильных отделений данного производства, анализу воздействия на природные системы складываемых на объектах временного размещения шламов, образующихся в

системе очистки сточных вод и в процессе регенерации отработанных травильных растворов, а также выбору направления их утилизации технологическими методами. На основе данных анализа системы производственного водоснабжения установлено, что производственные сточные воды производства холоднокатаного листа, образующиеся при промывке металла после травления серной кислотой и в процессе регенерации отработанных травильных растворов, по содержанию ионов железа и сульфат-ионов не соответствуют существующим регламентированным требованиям, предъявляемым к качеству оборотной воды, и в полном объеме относятся к дебалансным производственным водам, сбрасываемым через систему золошламонакопителей в реку Кошта (рис. 1). Анализ воздействия данных сточных вод на грунтовые воды показал значительное превышение предельно допустимого значения по ионам железа и сульфат-ионам (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная характеристика фактического и предельного содержания ингредиентов сточных вод производства холоднокатаного листа в ЗШН-1

Токсичный компонент	Предельно допустимая концентрация ПДК _{ст} , мг/дм ³	Фоновая концентрация в грунтовых водах C ₀ , мг/дм ³	Концентрация в сточных водах C ₁ , мг/дм ³	Допустимая концентрация C _{дп} , мг/дм ³	Предельное содержание G·10 ³ , кг	Фактическое количество G _ф ·10 ³ , кг	Кратность превышения
Fe ²⁺	0,3	0,25	603	31,37	44859,1	27784792,8	619,38
SO ₄ ²⁻	400,0	134,45	1984	4039,92	5777085,6	91417958,4	15,82

Мероприятия, разрабатываемые по ликвидации дебалансных производственных вод производства холоднокатаного листа, на металлургическом комбинате ОАО «Северсталь» относятся к приоритетным. Однако, проблема утилизации образующихся в системе очистки сточных вод и в процессе регенерации отработанных травильных растворов шламов железного купороса остается при этом не решенной. Их утилизация предусматривается по существующей на предприятии в настоящее время схеме путём частичной реализации сторонним потребителям и размещением на площадках временного складирования. Анализ воздействия складированных на площадках шламов на природные системы показал, что зона загрязнения, в пределах которой концентрация пыли в приземном слое атмосферного воздуха превышает ПДК_{сс}, захватывает жилые районы, а

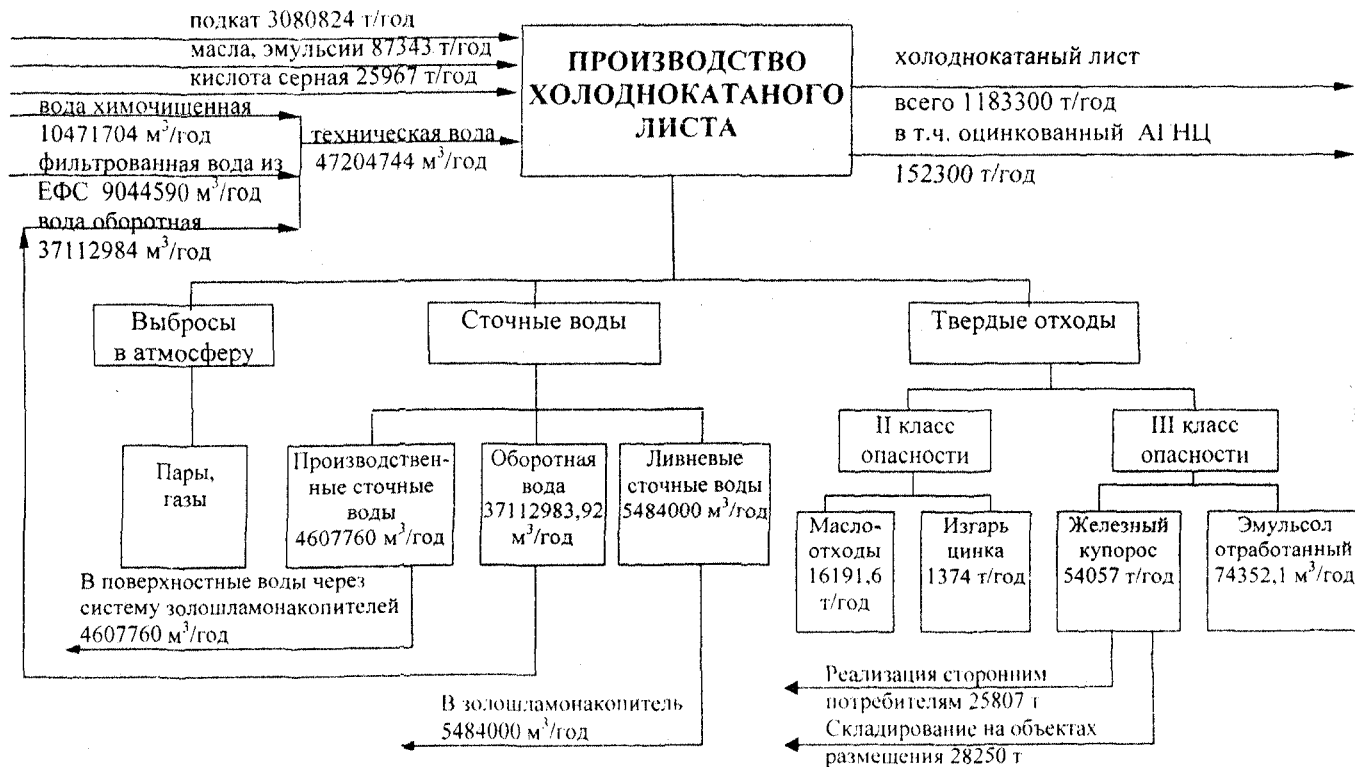


Рис. 1. Балансовая блок-схема материальных потоков производства холоднокатаного листа

фактическое количество водорастворимых форм компонентов шлама, накопленного на площадках складирования, превышает предельно допустимое значение. Соответствующие расчетные данные приведены в табл. 2 и табл. 3.

Таблица 2

Размеры зоны рассеивания пыли железного купороса в атмосферном воздухе

Направление ветра	С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ
Размер зоны $L, м$	576	707	384	768	1344	1152	960	512

Таблица 3

Сравнительная характеристика фактического и предельного содержания компонентов шлама на площадках складирования

Токсичный компонент	Предельно допустимая концентрация ПДК _{хл} , мг/дм ³	Фоновая концентрация в грунтовых водах C_0 , мг/дм ³	Концентрация в сточных водах C_s , мг/дм ³	Допустимая концентрация $C_{дп}$, мг/дм ³	Предельное содержание $G \cdot 10^3$, кг	Фактическое количество $C_{ф} \cdot 10^3$, кг	Кратность превышения
Fe ²⁺	0,3	0,25	77370	10,61	530,5·10 ³	376172,94	70,90
SO ₄ ²⁻	400,0	134,45	132630	57438,04	2871902·10 ³	644847,06	0,22

В результате выполненных в данной работе расчётов степени влияния состава повторно используемой воды в системе водоснабжения травильных отделений производства холоднокатаного листа на качество травильных растворов по формуле, предложенной Л.И. Соколовым:

$$B = \left(\sum_{i=1}^n \omega_{is} \cdot c_{is} \right) / \left(\sum_{i=1}^n \omega_{ip} \cdot c_{ip} \right),$$

где n – количество примесей; c_{is} , c_{ip} – массовая концентрация примеси в сточной воде и растворе соответственно, мг/дм³; ω_{is} , ω_{ip} – массовая доля примеси в сточной воде и растворе соответственно, мас.%,

установлено, что производственные сточные воды данного производства, характеризующиеся показателем B , равным 1,25 мас. долей, сбрасываемые в настоящее время через систему золошламонакопителей в поверхностные воды, могут быть использованы повторно.

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 2, показал, что использование производственных сточных вод, образованных в процессе промывки стальной полосы после травления, стоками от вакуум-кристаллизационной установки и отделения динамной стали, для приготовления травильных растворов не снижает скорости травления и качественных характеристик декапированных стальных полос. Данное обстоятельство определяет целесообразность изменения регламентированных требований к качеству воды (по железу общему допускается до 50 мг/дм^3 , концентрация по сульфатам не нормируется), используемой в системе производственного водоснабжения травильных отделений производства холоднокатаного листа, с целью практической реализации локальной системы повторного производственного водоснабжения, обеспечивающей сокращение удельных объёмов образования сточных вод в данном производстве и предотвращение загрязнения природных водных объектов.

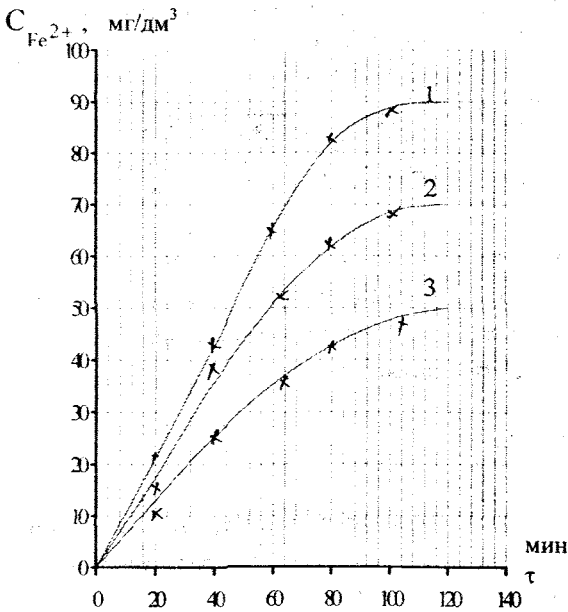


Рис. 2. Зависимость массовой концентрации ионов железа (II) в травильном растворе от продолжительности травления:

1 – для процесса травления в травильном растворе, приготовленном на основе дистиллированной воды; 2 – для процесса травления в травильном растворе, приготовленном на основе производственных сточных вод ПХЛ; 3 – для процесса травления в травильном растворе, приготовленном на основе выделенного в процессе регенерации ОТР маточного раствора

Сравнительная характеристика показателей качества воды, используемой в системе производственного водоснабжения производства холоднокатаного

го листа согласно существующим регламентированным и рекомендованным автором требованиям приведена в табл. 4.

Таблица 4

Сравнительная характеристика показателей качества воды

Показатели	Значения показателей		
	согласно существующим регламентированным требованиям	по данным анализа осветленной воды из стока №3	согласно выработанных рекомендаций
1	2	3	4
pH	7,2-8,5	8,5	7,2-8,5
Взвешенные вещества, мг/дм ³	20-30	4,4	не более 30
Содержание, мг/дм ³	1300-2000	1192	не более 2000
Хлориды, мг/дм ³	150-300	62,4	не более 300
Сульфаты, мг/дм ³	350-500	547,9	не нормируется
Щелочность общая, ммоль/дм ³	3-4	1,95	3-4
Железо общее, мг/дм ³	1-4	5,65	не более 50

В результате анализа литературных данных определены основные направления использования сульфатов железа и их кристаллогидратов. Установлено, что одним из наиболее перспективных направлений переработки техногенного шлама железного купороса может быть получение на его основе различных по составу и свойствам железооксидных пигментов. Широкая область использования железооксидных пигментов, простота аппаратного оформления процессов и возможности использования существующего на предприятии оборудования определили методику постановки экспериментальных исследований в настоящей работе.

Вторая глава посвящена исследованиям шлама железного купороса производства холоднокатаного листа как сырьевого материала для получения железооксидных пигментов методами прокаливания и методами химического осаждения из растворов и суспензий.

Полученные в лабораторных условиях образцы пигментов были исследованы рентгенографическими методами анализа на определение минералогического состава. При этом установлено, что основными фазами пигментов, полученных на основе техногенного шлама железного купороса производства холоднокатаного листа методами прокаливания, являются: *красного железооксидного* – гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; *капут-мортум* - гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и слабыми реф-

лексами обнаруживается сульфат натрия NaSO_4 ; *венецианская красная* – гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ангидрит $\beta\text{-CaSO}_4$. При исследовании состава пигментов, полученных на основе техногенного шлама железного купороса методами осаждения, установлено, что чёрные железооксидные пигменты представлены магнетитом $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, коричневый пигмент – смесью $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, жёлтый марс – гетитом $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ и слабыми рефлексам промежуточного продукта FeCO_3 . Минералов, не характерных для пигментов, полученных на основе чистых исходных реагентов, в исследуемых образцах не обнаружено.

В третьей главе в соответствии с поставленной в данной работе задачей выполнен комплекс исследований по определению экспериментально-статистическим методом оптимальных условий синтеза красных железооксидных пигментов *капут-мортум* и *венецианской красной* методами прокаливания. Экспериментальные исследования выполнены в лабораторных условиях с использованием планирования эксперимента по схеме *латинского квадрата* 4×4 . В качестве определяемой функции принята массовая доля оксида железа (III) (y , мас.%), полученного в результате разложения и последующего окисления сульфата железа (II). Выход основного компонента оксида железа (III) Fe_2O_3 в условиях синтеза пигментов определялся в зависимости от трёх факторов: A – температуры прокаливания T , $^\circ\text{C}$; B – продолжительности прокаливания τ , ч; C – массового соотношения шлама железного купороса и добавки (хлорида натрия – при получении пигмента *капут-мортум*, мела – при получении пигмента *венецианской красной*) ω , мас. доля.

Для обработки экспериментальных данных использован дисперсионный анализ. Зависимость выхода основного компонента пигментов – оксида железа (III) в продукте от условий синтеза $y = f(T, \tau, \omega)$ носит линейный характер и описывается уравнениями:

- для процесса синтеза пигмента *капут-мортум*

$$\hat{y} = -68,40 + 0,203 x_1 + 0,029 x_2 - 266 x_3,$$

- для процесса синтеза пигмента *венецианская красная*

$$\hat{y} = -70,064 + 0,166 x_1 + 0,079 x_2 - 14,71 x_3,$$

где x_1 – температура, $^\circ\text{C}$; x_2 – продолжительность синтеза, мин; x_3 – массовое соотношение исходных реагентов, мас. доля. Пределы изменений: для процесса синтеза пигмента *капут-мортум*: $x_1 = 650\text{-}800$ $^\circ\text{C}$; $x_2 = 60\text{-}150$ мин; $x_3 = (1:0,030)\text{-}(1:0,045)$ мас. доли; для процесса синтеза пигмента *венецианская красная*: $x_1 = 550\text{-}700$ $^\circ\text{C}$; $x_2 = 60\text{-}150$ мин; $x_3 = (1:0,3)\text{-}(1:0,9)$ мас. доли.

Проверка адекватности данных уравнений выполнена по критерию Фишера и показала их адекватность эксперименту. Сходимость экспериментальных данных и рассчитанных по уравнениям оценена корреляционным отношением, численное значение которого для обоих исследованных процессов составило $\eta = 0,99$.

Статистическим анализом установлено влияние температуры и продолжительности синтеза на эффективность процесса (см. рис.3).

Четвертая глава посвящена более детальным исследованиям влияния факторов (τ , T^0) на эффективность процессов синтеза красных железооксидных пигментов на основе техногенного шлама железного купороса, определению кинетических характеристик данных процессов и сравнению полученных кинетических характеристик с аналогичными, полученными в условиях эксперимента для процессов синтеза данных пигментов на основе чистого реактива смеси моно- и гептагидратов сульфата железа (II).

На основании выполненных экспериментальных исследований установлено, что характер концентрационной зависимости Fe_2O_3 в продукте от продолжительности синтеза для обоих исследованных процессов выражен прямой линией в системе координат $lg C - \tau$, что определяет первый порядок реакции, и описывается кинетическим уравнением вида

$$lg(C_{\infty} - C_0)/(C_{\infty} - C_{\tau}) = k\tau,$$

где τ – время синтеза в заданном температурном режиме, мин; C_0 – молярная концентрация Fe_2O_3 в продукте в момент времени начала процесса синтеза в заданном температурном режиме $\tau=0$, моль/дм³; C_{τ} , C_{∞} – молярная концентрация Fe_2O_3 в продукте в момент времени τ и $\tau_{\infty}=240$ мин, моль/дм³; k – константа скорости процесса, мин⁻¹.

Выявленная зависимость обуславливает переход процессов синтеза пигментов с увеличением температуры прокаливания из диффузионной области в кинетическую, определяемую температурным режимом для процесса синтеза пигмента *венецианская красная* в диапазоне 650-700 °С, для процесса синтеза пигмента *капут-мортум* в диапазоне 700-800 °С.

Графические представления этой зависимости, представленные на рис. 4, иллюстрируют соответствие результатов экспериментальных исследований уравнению Аррениуса.

Подставляя полученные средние значения констант скоростей процесса синтеза пигментов в выражение

$$C'_t = C_\infty - (C_\infty - C_0) \cdot e^{-kt},$$

определили концентрации Fe_2O_3 в пигментах в момент времени t от 0 до 240 мин. Значения молярных концентраций Fe_2O_3 в пигментах, рассчитанные по уравнению регрессии C (моль/дм³) и кинетическому уравнению процесса C' (моль/дм³), показали их высокую сходимость. Отклонения значений молярных концентраций Fe_2O_3 в пигментах, полученных по кинетическому уравнению, от данных, полученных по уравнению регрессии, не превышают 1,2 %. Данное обстоятельство обуславливает возможность использования полученных в эксперименте результатов для определения кинетических характеристик процесса синтеза пигментов на основе техногенного сырья.

Кинетические характеристики исследованных процессов сравнивали с аналогичными, полученными в условиях эксперимента для процессов синтеза пигментов *капут-мортум* и *венецианская красная* на основе чистого реактива смеси моно- и гептагидратов сульфата железа (II). Полученные уравнения в натуральном масштабе, адекватно описывающие эксперимент, имеют вид:

- для процесса синтеза пигмента *капут-мортум*

$$\hat{y} = -84,430 + 0,211 x_1 + 0,096 x_2 - 163 x_3$$

при $x_1 = 650-800$ °C; $x_2 = 60-150$ мин; $x_3 = (1:0,030)-(1:0,045)$ мас. доли;

- для процесса синтеза пигмента *венецианская красная*

$$\hat{y} = -78,060 + 0,183 x_1 + 0,091 x_2 - 19,750 x_3$$

при $x_1 = 550-700$ °C; $x_2 = 60-150$ мин; $x_3 = (1:0,3)-(1:0,9)$ мас. доли.

Графическое представление зависимости массовой доли Fe_2O_3 в продукте от температуры и продолжительности синтеза пигментов на основе чистых исходных реагентов при фиксированном значении массового соотношения шлам : добавка приведено на рис. 3, зависимости $\lg k = f(\frac{1}{T})$ – на рис. 4.

Сопоставление результатов исследований показывает, что процессы синтеза красных железооксидных пигментов методами прокаливания техногенного шлама железного купороса и чистого реактива смеси моно- и гептагидратов сульфата железа (II) характеризуются, в основном, близкими значениями кинетических характеристик. Заметное смещение графических представлений зависимости $\lg k = f(\frac{1}{T})$ проявляется для синтеза пигмента *капут-мортум* в области более низких температур. Однако, при температуре выше 700 °C при прочих равных условиях различия в величине константы скорости процессов незначительны. Данное обстоятельство обуславливает достаточно сильное влияние

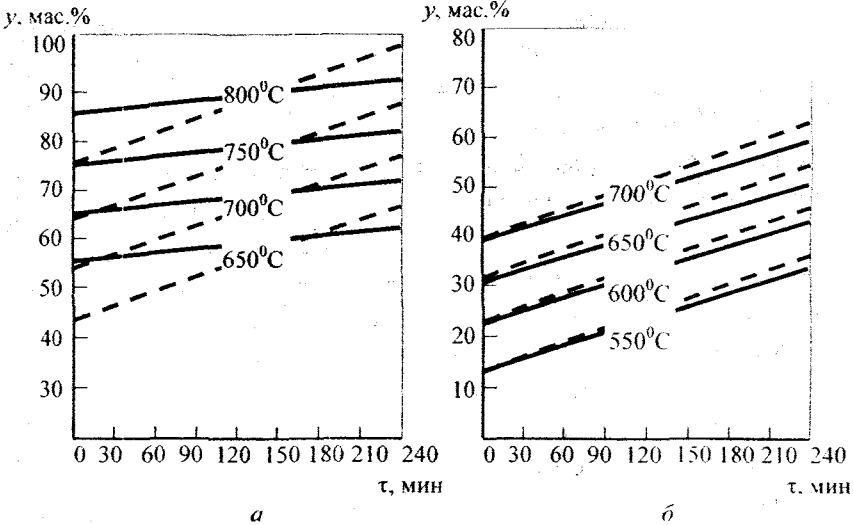


Рис. 3. Зависимость массовой доли Fe_2O_3 в продукте от температуры и времени синтеза при фиксированном значении массового соотношения шлам-добавка :

a – для процесса синтеза пигмента *капут-мортум* ($x_3 = 0,030$); *б* – для процесса синтеза пигмента *венецианская красная* ($x_3 = 0,5$); — — на основе техногенного шлама; - - - на основе чистого исходного сырья

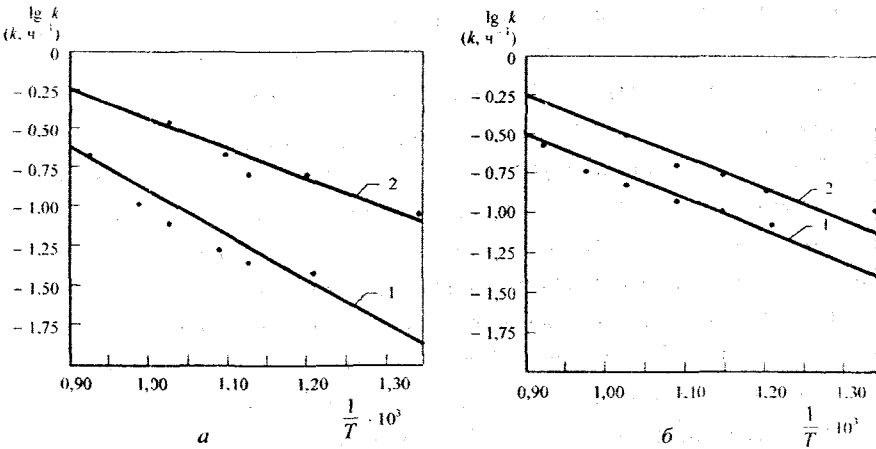


Рис. 4. Зависимость $\lg k = f(1/T)$ процессов синтеза пигментов *капут-мортум* (1) и *венецианская красная* (2):

a – на основе техногенного шлама железного купороса; *б* – на основе чистого реактива смеси моно- и гептагидратов сульфата железа (II)

содержащихся в техногенном шламе примесей на эффективность процесса при его протекании в диффузионной области. Для процесса синтеза пигмента *венецианская красная*, включающего стадию химического взаимодействия сульфата железа (II) с карбонатом кальция, значимого влияния техногенных примесей на эффективность процесса не обнаружено.

Данное обстоятельство равнозначно проявляется в сопоставлении величин энергии активации исследованных процессов. Энергия активации процесса синтеза пигмента *капут-мортум* на основе техногенного шлама железного купороса на 24,708 кДж/моль больше в сравнении с аналогичной величиной процесса синтеза пигмента на основе чистых исходных реагентов. Это определяет необходимость ведения синтеза данного пигмента при использовании в качестве сырья техногенного шлама в более жестком температурном режиме по сравнению с условиями синтеза из чистых исходных реагентов. Различие в величине энергии активации процесса синтеза пигмента *венецианская красная* на основе техногенного сырья и чистых исходных реагентов составляет 1,707 кДж/моль, что находится в пределах случайных и систематических погрешностей экспериментальных исследований.

В пятой главе выполнено экспериментальное исследование практического использования пигментов, полученных на основе техногенного шлама железного купороса, включающее оценку их физико-механических характеристик в сравнении с образцами пигментов, изготовленных в аналогичных условиях эксперимента на основе чистых исходных реагентов, и требованиями ГОСТ к данному виду продукта. Физико-механические испытания полученных в лабораторных условиях образцов пигментов *капут-мортум* и *венецианская красная* проведены по величине укрывистости, содержанию водорастворимых веществ в продукте, насыпного объема и объема после ручного встряхивания.

По результатам экспериментальных исследований установлено, что использование в качестве исходного сырья для получения железоксидных пигментов техногенного шлама железного купороса не снижает физико-механических показателей продукта. Определяемые физико-механические характеристики для исследованных образцов пигментов изменялись в пределах значений, приведенных в табл. 5. Сопоставление результатов физико-механических испытаний образцов пигментов, полученных в одинаковых условиях эксперимента на основе техногенного шлама железного купороса и чис-

Результаты физико-механических испытаний

Показатели	Норма по ГОСТ	Значение показателя для образцов пигментов, изготовленных на основе	
		техногенного шлама	чистых исходных реагентов
для образцов пигмента <i>капут-мортум</i>			
Укрывистость, г/м ²	не более 8	4,11 – 12,23	4,48 – 11,16
Содержание водорастворимых, мас.%	не более 7	0,74 – 1,91	1,12 – 1,66
Насыпной объем, дм ³ /кг	0,714-1,000	0,720 – 0,806	0,715 – 0,882
Объем после ручного встряхивания, дм ³ /кг	отсутствует	0,577 – 0,783	0,570 – 0,801
для образцов пигмента <i>венецианская красная</i>			
Укрывистость, г/м ²	отсутствует	5,62 – 19,18	4,21 – 17,22
Насыпной объем, дм ³ /кг	1,000-1,429	1,012 – 1,328	0,986 – 1,329
Объем после ручного встряхивания, дм ³ /кг	отсутствует	0,903 – 1,216	0,817 – 1,281

тых исходных реагентов, показывает их высокую сходимость. В целом по определяемым показателям большинство образцов пигментов, полученных в условиях эксперимента, отвечают требованиям ТУ 6-10-602-74 для красных железистых оксидных пигментов. Данное обстоятельство определяет целесообразность практической реализации результатов исследований, нацеленных на утилизацию техногенного шлама производства холоднокатаного листа путем получения на его основе железистых оксидных пигментов.

На основании выполненных в лабораторных условиях экспериментальных исследований и производственных испытаний полученных образцов красных железистых оксидных пигментов *капут-мортум* и *венецианская красная*, разработана принципиальная технологическая схема их синтеза методами прокаливания, представленная на рис. 5.

В шестой главе проведена экономическая оценка реализуемых на предприятии способов утилизации шлама железного купороса производства холоднокатаного листа и разработанной технологии утилизации шлама получением на его основе красных железистых оксидных пигментов методами прокаливания.

Данные расчета показывают, что размер платы за загрязнение окружающей природной среды в условиях практической реализации разработанной

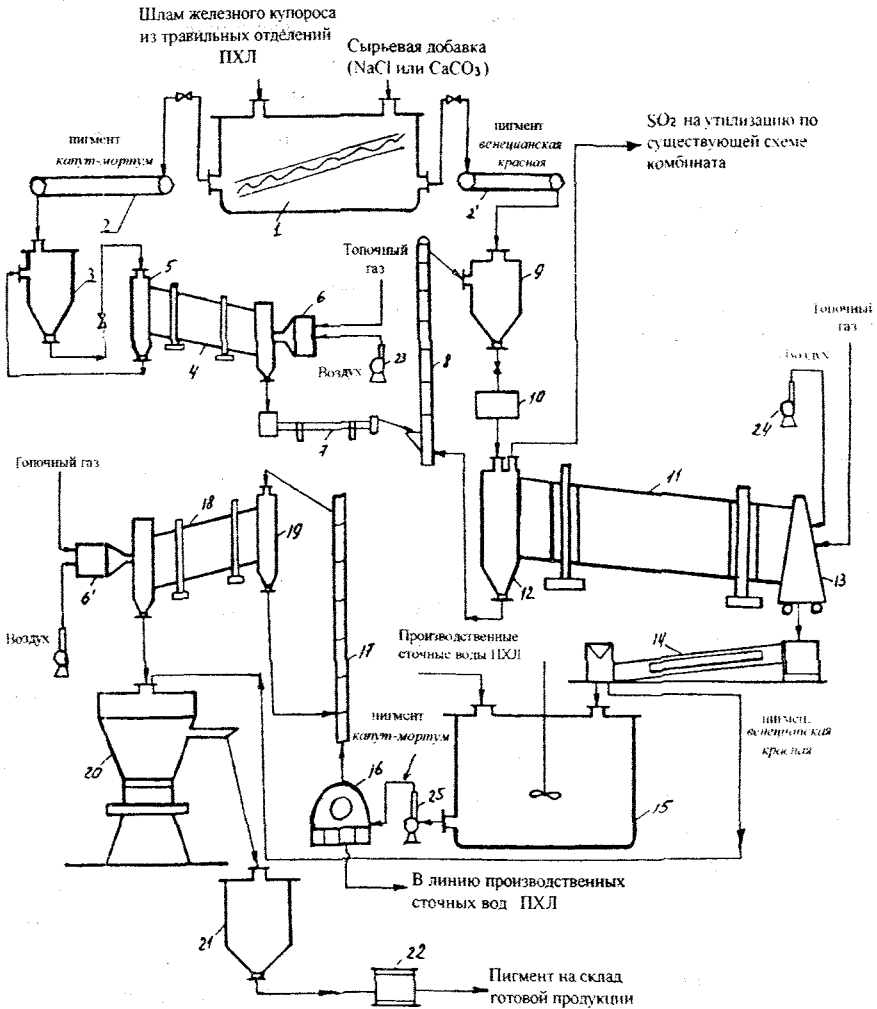


Рис. 5. Технологическая схема получения красных железоксидных пигментов *капут-мортум* и *венецианская красная*:

1 – смесительный шнек; 2 – ленточный транспортер; 3, 9 – бункер; 4, 18 – барабанная сушилка; 10 – мерник; 5, 12, 19 – пыльная камера; 6, 6', 13 – топка; 7 – транспортерная труба; 8, 17 – элеватор; 11 – вращающаяся печь; 14 – холодильный барабан; 15 – бак с мешалкой; 16 – барабанный вакуум-фильтр; 20 – ролик-кольцевая мельница; 21, 27 – бункер-кранилище; 22 – упаковочная машина; 23, 24, 25 – насос

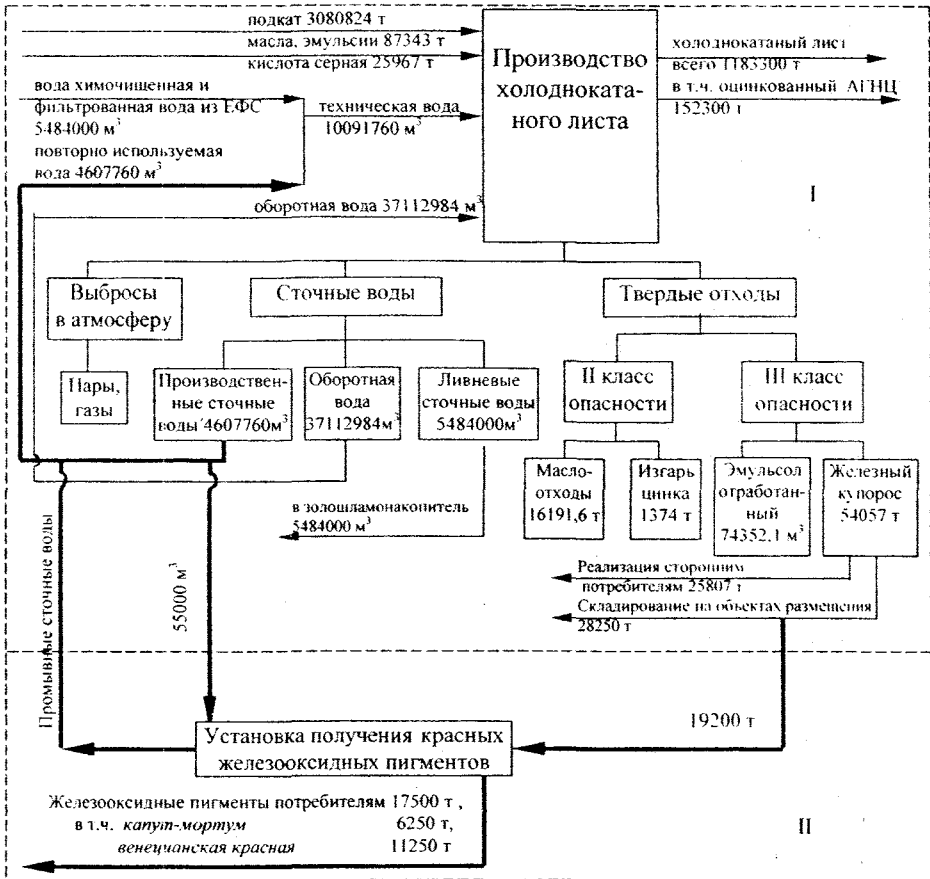


Рис. 6. Принципиальная схема варианта технического решения:

I – существующая балансовая схема материальных потоков производства холоднокатаного листа; II – балансовая схема материальных потоков производства холоднокатаного листа в условиях практической реализации разработанной схемы системы производственного водоснабжения и водоотведения производства холоднокатаного листа и разработанной технологии утилизации шлама отработанных растворов травильных отделений получением на его основе железноксидных пигментов; — существующие материальные потоки;

— материальные потоки в условиях реализации предлагаемого технического решения

в данной работе технологии утилизации шлама сточных вод травильных отделений производства холоднокатаного листа уменьшится на величину 3299,79 руб/год; предотвращённый экологический ущерб составит 34494,21 тыс.руб/год; чистый экономический эффект участка производства пигмента составит 231373,5 тыс.руб; сроки окупаемости по предлагаемым вариантам не превышают 0,5 года и являются достаточным экономическим обоснованием для начала реализации проекта.

Принципиальная схема разработанного в данной работе технического решения повышения технико-экономических и экологических показателей производства холоднокатаного листа – путём сокращения удельных объёмов образования сточных вод и утилизации шлама отработанных растворов травильных отделений получением на его основе железоксидных пигментов, представлена на рис.6.

3. Основные результаты и выводы

1. Выполненный в данной работе анализ оборотных циклов общей системы производственного водоснабжения металлургического комбината и локальной системы производственного водопотребления и водоотведения производства холоднокатаного листа показал, что для более полного предотвращения загрязнения природных водных объектов необходима разработка и практическая реализация технологических методов сокращения удельных объёмов образования сточных вод и утилизации шлама отработанных растворов травильных отделений.

2. Показано, что производственные сточные воды травильных отделений производства холоднокатаного листа, сбрасываемые в настоящее время через систему золошламонакопителей в поверхностные воды, характеризующиеся показателем степени влияния входящих в их состав ингредиентов на качество травильных растворов, равным 1,25 мас. долей, могут быть использованы повторно в данном производстве.

3. Экспериментальными исследованиями, выполненными в данной работе, установлено, что использование производственных сточных вод, образованных в процессе промывки стальной полосы после травления, стоками от вакуум-кристаллизационной установки и отделения динамной стали, для приготовления травильных растворов не снижает скорости травления и качественных

характеристик декапированных стальных полос, и обосновано изменение регламентированных требований для повторно используемой воды (допустимое содержание железа общего 50 мг/дм^3 , содержание сульфат-ионов не нормируется).

4. Анализом литературных источников и результатами экспериментальных исследований установлено, что наиболее экономически эффективным и технически целесообразным является способ утилизации техногенного шлама железного купороса получением на его основе железооксидных пигментов. Данный способ утилизации шлама позволяет не только предотвратить загрязнение объектов природной среды, но и в значительной степени расширить сырьевую базу промышленного производства пигментов.

5. Переработка техногенного шлама железного купороса в железооксидные пигменты осуществляется путем прокаливания сырьевой шихты или химическим осаждением из водных растворов и суспензий. Методами прокаливания получены красные железооксидные пигменты *капут-мортум* и *венецианская красная*. Методами химического осаждения из водных растворов и суспензий получены жёлтые и чёрные железооксидные пигменты и железная лазурь.

6. Для процесса получения красных железооксидных пигментов методами прокаливания разработаны регрессионные уравнения, обобщающие всю совокупность сведений об исследованных процессах. В качестве основных факторов выступали температура, продолжительность синтеза и количество добавки в сырьевой шихте. Полученные регрессионные уравнения позволяют установить оптимальные условия осуществления процесса, обеспечивающие максимум степени превращения сульфата железа (II) в основной компонент железооксидных пигментов - оксид железа (III), определяемые температурным режимом $750-800 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительностью синтеза $2,0-2,5 \text{ ч}$ для процесса получения пигмента *капут-мортум* и температурным режимом $650-700 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительностью синтеза $2,0-2,5 \text{ ч}$ для пигмента *венецианская красная*.

7. Разработанная математическая модель процесса термического разложения и последующего окисления сульфата железа (II) на основе качественных представлений, учитывающих влияние на эффективность процесса температуры и продолжительности синтеза, составляет теоретическую основу для построения кинетической модели и определения кинетических характеристик процесса. Энергия активации процесса синтеза пигмента *капут-мортум* на основе техногенного шлама железного купороса, вычисленная по результатам ис-

следований, равна 68,613 кДж/моль, что значительно больше энергии активации процесса синтеза данного пигмента на основе чистых исходных реагентов, равной 43,905 кДж/моль. Различия в величине энергии активации процесса синтеза пигмента *венецианская красная* на основе техногенного сырья (38,122 кДж/моль) и чистых исходных реагентов (36,416 кДж/моль) находятся в пределах случайных и систематических погрешностей, обусловленных условиями эксперимента.

8. Результаты выполненных в диссертации теоретических и экспериментальных исследований будут использованы при разработке технологического регламента и рабочего проекта установки получения пигментов на основе техногенного шлама железного купороса производства холоднокатаного листа на металлургическом комбинате ОАО «Северсталь».

4. Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Фоменко А.И., Пономарева И.В. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама железного купороса производства холоднокатаного листа // Материалы семинара «Экологическая безопасность регионов России». – Пенза. – 2000. – С. 124-126.

2. Фоменко А.И., Пономарева И.В., Иванова И.А. Оптимизация условий синтеза пигментов на основе техногенного сырья построением математической модели // Материалы Международной научно-практической конференции «Информационно-компьютерные технологии в решении проблем промышленности, строительства, коммунального хозяйства и экологии». – Пенза. – 2000. – С. 67-70.

3. Фоменко А.И., Пономарева И.В. Повышение экологической безопасности металлургических производств // Материалы конференции «Вузовская наука - региону». – Вологда. – 2000. – С. 37-40.

