ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1976

Seria: Budownictwo z. 42 Nr kol. 479

Henryk KRAUSE, Jan MAJCHROWICZ,
Henryk NOWAK, Edward PICHOCKI

ZASTOSOWANIE ODPADOWEGO SIARCZANU ŻELAZAWEGO DO PRODUKCJI TWORZYW GIPSOPODOBNYCH

Streszczenie. W artykule przedstawiono technologię i podstawowe własności tworzyw gipsopodobnych otrzymywanych z odpadowego siarczanu żelazawego. Tworzywa takie mogą znaleźć zastosowanie w budownictwie.

1. Wprowadzenie

Uruchamianie nowych procesów technologicznych, związane z dynamicznym rozwojem krajowego przemysłu chemicznego, pociąga za sobą powstawanie coraz to nowych odpadów przemysłowych.

W związku z planowanym na lata 1976/77 uruchomieniem produkcji bieli tytanowej w Zakładach Chemicznych "Police" koło Szczecina przewiduje się powstawanie około 180 tys. ton odpadowego siarczanu żelazawego w skali rocznej, który to odpad zamierza się wywozić na zwały. Celowe więc było podjęcie badań pod kątem utylizacji tego odpadu.

2. Problemy zagospodarowania odpadowego siarczanu żelazawego

Z piśmiennictwa zagranicznego wynika [1] [2] [4], że siarczan żelazawy jest odpadem szczególnie uciążliwym, stanowiącym zagrożenie dla naturalnego środowiska człowieka. Jedną z głównych przyczyn szkodliwego oddziaływania tej substancji na środowisko naturalne jest znaczna rozpuszczalność odpadowego siarczanu żelazawego w wodzie. Stąd wywożenie odpadu na zwały sprzyja wypłukiwaniu przez wodę opadową szkodliwych związków, które poprzez podłoże przedostają się do wód gruntowych skażając naturalne środowisko człowieka. Składowanie odpadu na zwałach, a także wrzucanie go do mórz i oceanów było już w wielu krajach wysoko rozwiniętych, takich jak Stany Zjednoczone, Japonia i Włochy, przyczyną poważnych konfliktów między administracją państwową a producentami. Inne sposoby zagospodarowania tego rodzaju odpadu przemysłowego, np. umieszczanie odpadu w wyrobiskach górniczych - jak to ma miejsce w Republice Federalnej Niemiec i w Stanach Zjednoczonych - byłoby w warunkach krajowych ekonomicznie nieuzasadnione z uwagi na znaczne oddalenie regionu szczecińskiego od kopalń głębinowych,

a ponadto sprzyjałoby zanieczyszczaniu wód głębinowych. Rozwiązania takie, jako szkodliwie oddziaływujące na naturalne środowisko, nie powinny znaleźć zastosowania w naszym kraju. Ewentualne podjęcie w Z.Ch. "Police" produkcji handlowego siarczanu żelazawego nie rozwiąże problemu pełnej utylizacji odpadu, albowiem - jak to wynika z przeprowadzonej analizy - produkcja taka znacznie przewyższałaby popyt krajowy. Natomiast uruchomienie instalacji produkujących z tego odpadu użyteczne związki chemiczne, jak np. kwas siarkowy, siarczan amonowy, siarczan sodowy, tlenki żelaza - będzie nieekonomiczne, ponieważ produkcja taka jest droższa, niż przy stosowaniu technologii tradycyjnych.

Z powyższego omówienia wynika, że utylizowanie odpadowego siarczanu żelazawego w Policach jest nadal problemem otwartym i wymaga przeprowadzenia intensywnych badań.

3. Cel i przedmiot badań

Celem badań, podjętych w Instytucie Technologii i Organizacji Budownictwa Politechniki Śląskiej, było określenie przydatności odpadowego siarczanu żelazawego dla potrzeb budownictwa. Wobec specyfiki składu chemicznego i dobrej rozpuszczalności tego odpadu w wodzie za główny kierunek badań przyjęto rozpoznanie możliwości wykorzystania przedmiotowego odpadu do wytwarzania tworzyw gipsopodobnych, z zastosowaniem niektórych spoiw oraz silnie rozdrobnionych wypełniaczy jako dodatków.
Dla zwiększenia ekonomicznych efektów zamierzenia, w badaniach skoncentrowano się na prostych i przystępnych w skali technicznej technologiach przygotowania, formowania i zagęszczania świeżej masy.

4. Materiały

Specyficzny skład chemiczny przedmiotowego odpadu oraz wytyczony kierunek badań wymagały zastosowania wapna jako podstawowego składnika, który w obecności wody umożliwia w mieszaninie powstawanie spoiwa gipsowego. Wg [2] występuje następująca reakcja chemiczna

$$2\ FeSO_4 + 2\ Ca(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}\ O_2 = 2\ Fe(OH)_3 + 2\ CaSO_4$$

Ponieważ już w pierwszych próbach [5] stwierdzono, że tego rodzaju tworzywo jest wrażliwe na wodę i posiada znaczny skurcz, zdecydowano się zastosować w mieszaninie dodatki aktywne dla właściwego ukierunkowania fizykochemicznych procesów w czasie wiązania i twardnienia oraz wypełniacze. Biorąc pod uwagę bliskie sąsiedztwo oddanej niedawno do użytku Elektrowni "Dolna Odra" z Policami, w roli wypełniacza zastosowano elektrowniany popiół lotny.

4.1. Siarczan żelazawy

Badania przeprowadzono na bazie handlowego siarczanu żelazawego gatunku II - substancji krystalicznej o niebiesko-zielonym zabarwieniu - tablica 1 - spełniającego wymagania normy branżowej BN-63/6016-10, jak w tablicy 2.

Tablica 1

Średni skład odpadowego siarczanu żelazawego w Zakładach Chemicznych Police

Lp.	S k ł a d n i k	Udział masy składnika w % wagowych
1	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	90,6
2	$Fe_2(SO_4)_3$	0,4
3	H_2SO_4	0,6
4	TiO_2	0,2
5	$MgSO_4$	3,5
6	Mn	0,035
7	CaO	0,02
8	Al_2O_3	0,03
9	V_2O_5	0,005
10	Cr_2O_3	0,001
11	P_2O_5	0,001
12	Części nierozpuszczalne	0,17
13	H_2O	4,4

Tablica 2

Wymagania dla siarczanu żelazawego gat. II wg BN-63/6016-10

Lp.	S k ł a d n i k	Udział masy składnika w % wagowych
1	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	90,0
2	$Fe_2(SO_4)_3$	1,5
3	H_2SO_4	0,75
4	Zn	0,05
5	Mn	0,3
6	As	0,005
7	Cu	0,4
8	Metale alkaliczne i ziemie alkaliczne (w postaci siarczanów)	mniej niż 0,5
9	Części nierozpuszczalne w wodzie	mniej niż 0,5

4.2. Neutralizator

W roli neutralizatora, umożliwiającego powstawanie gipsu w obecności siarczanu żelazawego i wody, stosowano do badań wapno hydratyzowane oraz wapno hydrauliczne [3] . Ponieważ stosowanie tego ostatniego dawało w rezultacie gorsze efekty techniczne, skoncentrowano się na badaniach tworzyw wykonanych przy użyciu wapnia hydratyzowanego,

4.3. Aktywizator

Jako aktywizatora użyto cement portlandzki "350", który dodawano w małych ilościach, w stosunku do udziału spoiwa w mieszaninie.

4.4. Wypełniacz

W roli wypełniacza zastosowano popiół lotny z Elektrowni "Rybnik", który charakteryzował się zawartością ziarn o średnicy mniejszej niż 0,063mm więcej niż 70% wagowych - a więc posiadał właściwe uziarnienie.

4.5. Woda

Do badań stosowano wodę pitną, wodociągową.

5. Metodyka badań

5.1. Parametry składu

Z analizy stechiometrycznej spodziewanych reakcji siarczanu żelazawego z neutralizatorem wynikało, że przy 90% zawartości siarczanu żelazawego w odpadzie przemysłowym należy go zmieszać z wapnem w stosunku mas jak 3,6 : 1. Ponieważ jednak obecność mikrowypełniacza pyłowego w mieszaninie zwiększa zapotrzebowanie mieszaniny na alkaliczne związki wapnia - stosunek zmieszania obu tych składników zmniejszono do wartości równej 3:1, co pokrywa się z danymi innych [3] - stałej we wszystkich doświadczeniach.

Dla zbadania wpływu aktywizatorów oraz mikrowypełniacza pyłowego na własności tworzywa, doświadczenie oparto na dwóch zasadniczych parametrach składu:

1) wskaźniku aktywizacji

$$a = \frac{C}{S}$$

gdzie:

C - masa cementu portlandzkiego "350", kg,

S - masa spoiwa gipsopodobnego równa sumie masy siarczanu żelazawego i masy neutralizatora jako składników, kg,

2) wskaźnik rozproszenia spoiwa

$$b = \frac{P_1}{S}$$

gdzie:

P_1 - masa mikrowypełniacza pyłowego, kg.

Ze względu na znaczne zróżnicowanie ilościowego i jakościowego składu mieszanek, szczególnie udziału mikrowypełniacza pyłowego, ilość wody określano indywidualnie dla każdej mieszanki w oparciu o najlepszą wiązliwość stosu w czasie zagęszczania.

Wpływ aktywizatorów i wypełniacza na własności tworzywa zbadano dla wymienionych wyżej parametrów składu w zakresie

$$0 \leqslant a \leqslant 0,2;$$

$$0 \leqslant b \leqslant 2,0.$$

Aby stworzyć szersze podstawy do wyciągnięcia wniosków, zbadano ponadto własności tworzywa gipsowego, wykonanego na bazie gipsu budowlanego w tych samych warunkach technologicznych.

5.2. Technologia i metody doświadczeń

W zakresie dozowania i mieszania zastosowano sposób ujednolicony: silnie rozdrobnione składniki suche mieszano, aż do uzyskania jednolitej mieszaniny, w szybkobieżnej mieszarce, przy obrotach mieszadła około 700 obr/min; następnie dodawano wody, mieszano i świeżą mieszankę przenoszono do form.

W zakresie zagęszczania świeżej mieszanki stosowano dwie technologie:

Sposób I - polegał na zagęszczaniu mieszanki przy użyciu aparatu Ve-Be w czasie 2 minut.

Sposób II - polegał on na zagęszczaniu mieszanki przez prasowanie z równoczesnym próżniowaniem; przy wyborze parametrów fizycznych kierowano się dotychczasowymi doświadczeniami ITiOB Politechniki Śląskiej w zakresie technologii "Pras-Gips", przyjmując

ciśnienie prasowania

$$P_1 + = 60 \text{ kG/cm}^2;$$

podciśnienie próżniowania

$$P_2 = - 0,9 \text{ kG/cm}^2.$$

Do badań wykorzystano prototypowe formy walcowe typ B d=h=8 cm, stosowane do badań laboratoryjnych w technologii "Pras-Gips".

Po rozformowaniu ciała próbne przechowywano aż do chwili badania w warunkach powietrzno-suchych; temperatura 18÷20°C, wilgotność względna środowiska 50÷55%.

6. Własności techniczne tworzyw gipsopodobnych

Własności techniczne tworzyw gispopodobnych wykonanych na bazie siarczanu żelazawego oraz składników przedstawionych w pkt. 4 - w zależności od parametrów składu mieszanek jak w pkt. 5.1 - zestawiono w tablicy 3 i 4.

Tablica 3

Własności tworzyw gipsopodobnych zagęszczanych przez wibrowanie

Numer tworzywa		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10[1)]
Parametry składu	wskaźnik aktywizacji a = C : S	0	0,1	0,2	0	0,1	0,2	0	0,1	0,2	1,0
	wskaźnik rozproszenia b = P_1:S	0	0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	0
Gęstość pozorna kg/m^3	w stanie świeżym	1510	1560	1580	1620	1600	1640	1540	1570	1610	1490
	w stanie pow. suchym	980	1100	1150	1080	1150	1260	1010	1090	1190	1170
Wytrzymałość na ściskanie kG/cm^2	po 7 dniach	18	31	37	19	30	33	18	29	20	82
	po 28 dniach	36	45	50	52	57	61	30	38	34	94
Współczynnik rozmiękania		0,31	0,35	0,38	0,35	0,33	0,39	0,16	0,21	0,23	0,43

[1)] tworzywo gipsowe wykonane na bazie gipsu budowlanego bez dodatków a = G:S, gdzie G - gips budowlany.

Tablica 4

Własności tworzyw gipsopodobnych zagęszczanych przez prasowanie z równoczesnym próżniowaniem

Numer tworzywa		11	12	13	14
Parametry składu	wskaźnik aktywizacji a = C : S	0	0	0,1	0
	wskaźnik rozproszenia b = P_1:S	0	1,0	1,0	2,0
Gęstość pozorna kg/m^3	po sprasowaniu	1840	1890	1780	1800
	w stanie pow.-suchym po 28 dniach	1490	1580	1520	1470
Wytrzymałość na ściskanie po wysuszeniu, kG/cm^2		103	144	151	112
Współczynnik rozmiękania		0,35	0,40	0,38	0,18

7. Omówienie

Z przytoczonych wyżej badań wynika, że na bazie odpadowego siarczanu żelazawego, zastosowanego wespół z neutralizatorem wapniowym, aktywizatorem i mikrowypełniaczem pyłowym w określonych warunkach technologicznych i przy określonych stosunkach zmieszania, można uzyskać tworzywa budowlane gipsopodobne o obiecujących własnościach.

W zakresie tworzyw zagęszczanych przez wibrowanie najlepszymi własnościami technicznymi charakteryzują się tworzywa o składzie odpowiadającym parametrom a = 0,1 - 0,2; b = 1,0. Własności techniczne tych tworzyw są wprawdzie gorsze od własności gipsu, niemniej zasługują na uwagę. Zastosowanie aktywizatora w postaci cementu portlandzkiego działa korzystnie na wytrzymałość mechaniczną tworzywa, choć nieznacznie zwiększa jego gęstość pozorną. Udział mikrowypełniacza pyłowego działa korzystnie na własności świeżych mieszanek i tworzyw stwardniałych. Nadmierny jednak udział mikrowypełniacza zwiększa porowatość tworzywa, w wyniku czego pogarsza się jego wytrzymałość i współczynnik rozmiękania.

Zagęszczanie świeżej mieszanki przez prasowanie z równoczesnym próżniowaniem wydatnie zwiększa wytrzymałość mechaniczną tworzywa w stanie suchym. W zakresie współczynnika rozmiękania osiągnięto rezultaty gorsze od spodziewanych - zanotowano jedynie nieznaczną poprawę. Mimo to, w wielkościach bezwzględnych tworzywa prasowane posiadają dużo większą wytrzymałość w warunkach wilgotnych, aniżeli odpowiadające im tworzywa wibrowane.

Własności fizyko-mechaniczne tworzyw gipsopodobnych wykonywanych na bazie odpadowego siarczanu żelazawego pozwalają przypuszczać, że tworzywa te mogą znaleźć zastosowanie w przegrodach działowych, a nawet elementach konstrukcyjnych (tworzywa prasowane) lub jako materiał typu izolacyjnego

(odmiany lżejsze). Otrzymywane w ten sposób tworzywa gipsopodobne są wrażliwe na działanie wilgoci - stąd mogłyby być stosowane bądź w środowiskach o nieznacznej wilgotności, bądź w osłonie z warstw o dużym oporze dyfuzyjnym.

Z ekonomicznego punktu widzenia tworzywa gipsopodobne wykonywane na bazie odpadowego siarczanu żelazawego są tańsze od tworzywa gipsowego. Równocześnie zastosowanie do nich popiołów lotnych elektrownianych może przyczynić się do szerszego wykorzystania odpadów z elektrowni "Dolna Odra", co ma niemałe znaczenie dla ochrony naturalnego środowiska regionu szczecińskiego.

9. Wnioski

Badania wykazują, że siarczan żelazawy, będący odpadem przemysłowym powstającym przy produkcji bieli tytanowej w Zakładach Chemicznych "Police", można będzie wykorzystać w pełni do produkcji tanich materiałów budowlanych, które w charakterze materiałów izolacyjnych, bądź izolacyjno-konstrukcyjnych mogą znaleźć różne zastosowania w budownictwie mieszkaniowym.

Ponieważ otrzymywane w ten sposób tworzywa, podobnie jak tworzywa gipsowe, są wrażliwe na działanie wilgoci - dalsze badania prowadzone będą w kierunku zwiększenia trwałości tworzywa w warunkach wilgotnych.

LITERATURA

[1] Bartolewski W.: Kłopoty producentów dwutlenku tytanu. Chemik, 1974 r. nr 2.

[2] Dunk G., Dembeck H.: Behandlung von Beizereiabwässern durch Neutralisation oder Jonen-austausch unter besonderer Berücksichtigung der Spülwässer, Stahl u. Eisen, 14, 1963, s. 833-842.

[3] Hanke M.: Die Trockenneutralisation von Eisensulfat-Heptahydrat. Stahl und Eisen, 1963, nr 14.

[4] Kirschner K.: Zuzitkovani skalice zelené, Chem. Prumysl, 1953 r. Vol. 3, nr 28.

[5] Krause H., Majchrowicz J., Nowak H., Pichocki E.: Badania rozpoznawcze dotyczące wykorzystania odpadowego siarczanu żelazawego do gipsobetonów prasowanych. Nieopublikowana praca naukowo-badawcza ITiOB Pol.Śl., Gliwice 1974 r.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА ИЗ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГИПСОПОДОБНЫХ ПЛАСТМАСС

Р е з ю м е

В статье представлена технология и описаны основные свойства гипсоподобных пластмасс, получаемых из отбросного сульфата железа. Такие пластмассы находят применение в строительстве.

APPLICATION OF WASTE IRON SULPHATE IN PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS

S u m m a r y

In the paper the technology and basic properties of materials similar to gypsum, produced of waste iron sulphate, were presented. Such materials may be used in building constructions.