

О.Я. Микула

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВІДХОДІВ ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ЗОЛИ

© Микула О.Я., 2012

Досліджено основні властивості відходів збагачення вугілля з високим вмістом золи, зокрема, гранулометричний склад, вміст сполук сірки і зольність. Вивчено вплив швидкості нагрівання і кількості твердих додатків на виділення сірки (IV) оксиду у газову фазу під час термооброблення їх за температур 600 і 950<sup>0</sup>С.

**Ключові слова:** відходи збагачення вугілля, керамічні вироби, стінова кераміка, випалювання цегли, термооброблення, сірки (IV) оксид, сіркоперетворення.

**The basic properties of the waste coal with high ash content, including grain size, content of sulfur and ash content. The influence of heating rate and the number of applications for allocation of solid sulfur (IV) oxide in the gas phase during heat treatment at temperatures of 600 and 950<sup>0</sup>С.**

**Keywords:** waste coal, ceramics, wall ceramics, brick burning, heat treatment, sulfur (IV) oxide, sirkoperetvorennya.

### Вступ

Застосування відходів добування і збагачення вугілля у виробництві керамічних виробів є актуальним для України. Воно вирішує екологічні питання утилізації, дає змогу економити паливо, необхідне для термооброблення. Одержані вироби мають високі фізико- механічні показники якості.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Проведені у нашій країні дослідження дали змогу, використовуючи відходи добування і збагачення вугілля, розробити технологію одержання стінної кераміки [1, 2], клінкерних виробів [3, 4]. Обладнання, яке застосовують у цих виробництвах, традиційне. На підприємствах Львівської та інших областей України відходи збагачення вугілля Львівсько-Волинського басейну із високим вмістом золи використовують як сировину та як вигоряючий додаток до глин під час виробництва стінової кераміки.

Недоліком цих технологій є виділення сірки (IV) оксиду у газову фазу під час термооброблення. Очищення викидних газів таких виробництв є високозатратним. Тому попередніми дослідженнями запропоновано до шихти, яка містить відходи збагачення вугілля, вводити тверді добавки, що містять СаО і МnО<sub>2</sub> та переводити сполуки сірки у термічностійкі і водонерозчинні речовини, зокрема, кальцію сульфат [5].

### Постановка проблеми

Вирішення питання усунення виділення сірки (IV) оксиду під час термооброблення шихт, які містять відходи збагачення вугілля, дало б змогу різко зменшити забруднення довкілля і ширше залучати до сфери промислового виробництва ці багатотоннажні відходи.

**Мета роботи.** Дослідити властивості відходів збагачення вугілля з високим вмістом золи Львівсько-Волинського басейну та шляхом введення у склад шихт твердих додатків СаО і МnО<sub>2</sub> досягти різкого зменшення виділення сірки (IV) оксиду у газову фазу під час термооброблення [5].

### Експериментальна частина

У лабораторних умовах вивчали властивості відходів збагачення вугілля, які використовують для одержання стінових виробів на підприємствах Львівської області. Для дослідження сіркоперетворень під час термооброблення попередньо встановлювали їх гранулометричний склад, зольність та вміст основних сполук сірки, зокрема, загальної та полісульфідної за фракціями згідно із стандартними методиками (табл. 1). Крім того, для виробництва стінової кераміки важливим є хімічний склад готового продукту. Хімічний склад після термооброблення зведено у табл. 2.

Таблиця 1

#### Гранулометричний склад, зольність та вміст основних сполук сірки у відходах збагачення вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну за фракціями

Розмір гранул, мм	2,5...3,0	2,0...2,5	1,0...2,0	0,5...1,0	0,25...0,5	<0,25	Середнє значення
Кількість зерен, % мас.	27,0	11,0	28,0	21,0	9,0	4,0	–
Сірка полісульфідна, % мас.	1,12	1,02	0,84	1,00	0,70	0,39	1,17
Сірка загальна, % мас.	1,36	1,23	0,85	1,25	1,61	0,56	1,28
Зольність, % мас.	89,2	87,5	83,8	89,3	84,9	88,5	87,11

Таблиця 2

#### Хімічний склад термооброблених відходів збагачення вугілля із високим вмістом золи (в перерахунку на 100%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
55,92	24,78	8,31	5,26	0,77	1,34	2,07	0,55	1,00

Вивчення процесу виділення сполук сірки у пічні гази під час обпалення шихт, які містили відходи збагачення вугілля, проводили на лабораторній установці, яка розроблена із врахуванням мети і умов проведення досліджень. Термооброблення проводили у кварцовому реакторі із внутрішнім діаметром 85 мм, який встановлювали у вертикальну електропіч. Дослідні взірці – циліндри діаметром і довжиною 30 мм – формували пластичним методом. Швидкість піднімання температури до максимальної регулювали в межах 50...200 градусів за годину. У печі газове середовище створювали окисне з великим надлишком кисню. Так, співвідношення кисень : сірка + вуглець коливалось в межах 4-16:1. Максимальна температура випалювання 600 і 950<sup>0</sup>С.

Газову фазу протягом експерименту аналізували на вміст сірки (IV) оксиду за стандартною йодометричною методикою. Тверду фазу до і після експерименту аналізували на вміст сполук сірки за запропонованими раніше методиками [6].

На рис. 1 і 2 показано залежності вмісту сірки (IV) оксиду у газовій фазі від швидкості нагрівання за температур термооброблення 600 і 950<sup>0</sup>С, відповідно. Сірки (IV) оксид у газовій фазі під час термооброблення наявний внаслідок окиснення полісульфідної і органічної сірки в інтервалі температур 300...600<sup>0</sup>С, а також окиснення заліза сульфідів за 800...950<sup>0</sup>С. Аналіз одержаних результатів показав, що за швидкостей нагрівання понад 100 градусів за годину у пічні гази надходить менша кількість сірки (IV) оксиду, що пояснюється неповним окисненням сполук сірки за цих умов (рис. 1, крива 1). Тому для різкого зменшення його вмісту необхідно забезпечити відповідний температурний режим термооброблення. У другому температурному інтервалі сірки (IV) оксиду у швидкість нагрівання до максимальної в інтервалі температур 800...950<sup>0</sup>С істотного впливу на реакції окиснення сульфідної сірки немає. Результати цих досліджень не значно відрізняються від отриманих під час термооброблення інших відходів збагачення вугілля, зокрема, флотацийних та гравітаційних.

Для вивчення сіркоперетворень під час термооброблення відходів вуглезбагачення із твердим додатком MnO<sub>2</sub> і Ca(OH)<sub>2</sub> їх вводили у співвідношенні: MnO<sub>2</sub> : S = 2,14 : 1 і CaO : S = 2,1 : 1. За цими результатами видно, що запропоновані добавки дають змогу різко зменшити вміст сірки (IV)

оксида у газовій фазі, тобто цей метод придатний для використання з такими відходами збагачення вугілля. Однак, швидкість нагрівання у інтервалі температур 300...600<sup>0</sup>С має істотний вплив на сіркоперетворення під час термооброблення. За вищих температур вона істотно не впливає (рис. 1 (крива 1) і рис. 2). Високий вміст сірки (IV) оксиду у газовій фазі (11–18 %) пояснюється низьким вмістом у шихті додатка Са(ОН)<sub>2</sub>. Отже, необхідно коригувати температурний режим термооброблення для промислових умов або введення у шихту додатків у більшій кількості, що є економічно не вигідним.

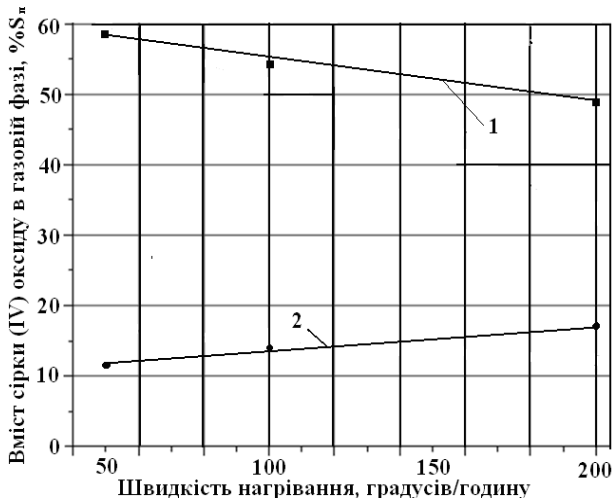


Рис. 1. Залежність вмісту сірки (IV) оксиду у газовій фазі від швидкості нагрівання за температури 600<sup>0</sup>С:  
1 – відходи збагачення вугілля без додатків;  
2 – відходи збагачення вугілля з додатками



Рис. 2. Залежність вмісту сірки (IV) оксиду у газовій фазі від швидкості нагрівання за температури 950<sup>0</sup>С відходів збагачення вугілля з додатками

### Висновки

Для різкого зменшення викиду сірки (IV) оксиду у атмосферу під час термооброблення відходів збагачення вугілля із високим вмістом золи Львівсько-Волинського басейну доцільно до складу шихти вводити тверді добавки, які містять СаО і МпО<sub>2</sub> у співвідношеннях до сірки, запропонованих раніше [5].

Для досягнення мінімального виділення сірки (IV) оксиду у атмосферу необхідно підбирати мінімальну швидкість нагрівання до температури 600<sup>0</sup>С. Тому необхідно коригувати режим термооброблення для промислових умов. Крім того, подальші дослідження будуть проведені у напрямку вибору дешевих та легкодоступних додатків, які наявні на Україні у вигляді сировинних матеріалів або відходів виробництв. Визначатимуть фізико-механічні властивості виробів, одержаних із розроблених шихт, після термооброблення.

1. Энергосберегающие технологии производства стеновой керамики / Д.И. Швайка, А.П. Виговская, О.Ф. Шкарлинский. – К.: Будівельник, 1987. – С. 118. 2. Солоха І.В., Пона М.Г., Назаревич В.Б. Особливості випалу стінової кераміки із відходів вуглезбагачення // Тези доповідей ІV наук.-техн. Конф. «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2007. – С. 342–343. 3. Федоренко О.Ю. Технологія виготовлення клінкерних керамічних виробів на основі відходів вуглезбагачення // Екологія и промисленность. – 2009. – № 1. – С. 46–51. 4. Федоренко О.Ю., Миколаенко С.М., Руденко Л.В. Кам'яно-керамічні матеріали з відходів вугільної промисловості. [www.nbuv.gov.ua/portal/natural/...2.pdf](http://www.nbuv.gov.ua/portal/natural/...2.pdf) 5. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Верховій А.І., Микула О.Я. Перетворення сполук сірки у нерозчинні речовини при виробництві будівельної цегли // Труды Одесского политехнического института. – Одесса, 2001. – Вып. 3 (15). – С. 300–302. 6. Яворський В.Т., Верховій А.І., Микула О.Я. Підбір методик для визначення сполук сірки в керамічних виробках // Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 1998. – № 339. – С. 147–149.