

С. О. Микула

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

ВПЛИВ ДЕЯКИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ВИПАЛЮВАННЯ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ З ВІДХОДАМИ ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ

© Микула С. О., 2015

Вивчали сировинні суміші для виготовлення стінних виробів, які містять відходи збагачення вугілля, крейду і мангановий концентрат. Досліджено вплив лінійної швидкості газів та питомої витрати кисню на хімічні перетворення сполук Сульфуру та Карбону вугілля, які проходять під час випалювання сировинних сумішей за температури 950⁰С. Досягнуто ступеня зв'язування Сульфуру, достатнього для випуску виробів без доочищення викидних пічних газів. Режим підйому температури збігається з кривою випалювання стінних виробів на виробництві. Його можна використати для виготовлення тонкостінних керамічних виробів. Для інших виробів необхідно забезпечити повноту згоряння вугілля.

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

We studied the raw mix for making wall products containing wastes enrichment, chalk and manganese concentrate. The impact of gas linear velocity and specific consumption of oxygen on chemical transformations of sulfur compounds and carbon coal that runs beneath a burning raw mixture at a temperature 950⁰C is studied. A sufficient degree of binding sulfur for production output without refining furnace exhaust gases is reached. Daily temperature rise curve coincides with the burning wall products in the workplace. It can be used for the manufacture of thin-walled pottery. For other products it is necessary to ensure the completeness of combustion of coal.

Key words: waste enrichment, ceramics, wall ceramics, burning bricks, heat treatment, sulfur (IV) oxide.

Постановка проблеми. Одними з багатотоннажних відходів на Україні є хвости збагачення вугілля. Накопичення їх у відвалах є небезпечним для екології внаслідок samozagorannya, що призводить до забруднення атмосфери токсичними речовинами. Їх складування вимагає відведення значних площ орних земель та затрат на зберігання і складування. Тому проблема використання цих відходів є актуальною.

На основі досліджень, які проведено у нашій країні, розроблено технологію стінної кераміки із використанням відходів добування і збагачення вугілля [1–3]. Однак ця технологія є не екологічною. Обладнання, яке застосовують у цих виробництвах, є традиційне.

За хімічним та мінералогічним складом відходи збагачення вугілля Львівсько-Волинського і Донецько-Луганського басейнів подібні до традиційної глинистої сировини для виробництва стінних керамічних виробів. Наявні у їх складі основні глинисті компоненти – це гідроксид, каолінит та інші. Також вони містять домішки кварцу, польового шпату та феруму (II) і (III) оксидів. Вугілля, яке є у їх складі, дає змогу значно економити паливо, яке необхідне для забезпечення необхідного температурного режиму під час випалювання. Вміст вугілля у їх складі становить 10–30 %. Це може перевищити необхідну кількість палива для одержання виробів. У цьому випадку

відходи збагачення вугілля можна використати як вигоряючу добавку до традиційної глинистої сировини. Можна застосовувати спеціальні режими випалювання саме для таких відходів.

Однак, у відходах збагачення вугілля є сполуки Сульфуру (пірит, сульфовмісні органічні речовини), які під час випалювання переходять у сульфур (IV) оксид, що надходить до атмосфери. Його забруднення є основним гальмом для широкого використання цих відходів для виробництва стінних виробів. Тому нами запропоновано до відходів збагачення вугілля додавати сировинні матеріали, що містять мангану (IV) оксид і кальцію карбонат. Природні добавки, у яких наявні ці сполуки, це оксидні манганові руди або їх концентрати, а також вапняк або крейда. Вони є в Україні у достатній кількості. Одержані із цих сировинних сумішей стінні вироби мають високі фізико-механічні показники [4, 5].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Раніше встановлено [6], що мангану (IV) оксид, який є у мангановому концентраті, сприяє не тільки окисненню сполук Сульфуру, а і згоранню вугілля відходів збагачення. Режим нагрівання до максимальної температури випалювання для глинистої сировини можна використовувати для тонкостінних керамічних блоків.

Мета роботи. Дослідити вплив окремих технологічних чинників, зокрема, лінійної швидкості руху пічних газів та кисню, наявного у їх складі, на закономірності процесів перетворення сполук Сульфуру, які проходять під час випалювання сировинних сумішей для виготовлення стінних виробів, що містять відходи збагачення вугілля Львівсько-Волинського басейну та природні добавки. Визначити ступінь зв'язування Сульфуру.

Експериментальна частина. Для досліджень використали такі сировинні матеріали: 1) відходи збагачення вугілля Львівсько-Волинського басейну; 2) крейду; 3) оксидний мангановий концентрат Дніпропетровського родовища. Оксидний та мінералогічний склад та інші властивості сировинних матеріалів детально описано раніше [5, 7].

Усереднені проби відходів збагачення вугілля, крейди та манганового концентрату дозували у необхідних кількостях і готували суміш оптимального складу у співвідношеннях $MnO_2:CaO:S=1,8: 2,2:1$ на основі результатів, одержаних раніше [8, 9]. Вона була постійною у всіх експериментах. Із цієї суміші формували пластичну масу, яку витримували протягом 2-х діб. Після цього із одержаної маси вологістю ~ 20 % готували дослідні взірці різного діаметра і довжини, у межах 55x55 ... 65x65 мм. Їх висушували за кімнатної температури до постійної маси.

Випалювали взірці у кварцовому реакторі з внутрішнім діаметром 70 мм. Схему дослідної установки наведено на рис. 1.

Швидкість підйому температури була постійною і становила 200 градусів за годину. Для створення оксидного середовища пічних газів у реактор подавали повітря із заданою витратою. Максимальна температура випалювання 950 °С. Витримка за цієї температури становила 1 годину. Змінюючи діаметр взірців, їх масу та витрату повітря, змінювали лінійну швидкість і співвідношення кисню пічних газів до Сульфуру відходів збагачення вугілля. Газову фазу аналізували на вміст сульфуру (IV) оксиду. Випалені взірці охолоджували, перетирали, усереднювали проби і визначали у них вміст сульфідів і сульфатів у перерахунку на Сульфур та зольність за методиками, описаними раніше [10]. Розраховували ступінь зв'язування Сульфуру, вміст Сульфуру сульфідного та сульфатного відносно Сульфуру загального у початкових взірцях.

Досліджено вплив лінійної швидкості та вмісту кисню газової фази на ступінь зв'язування Сульфуру та на наявність його різних сполук у твердій фазі після випалювання.

За лінійної швидкості в діапазоні від 1 до 2,5 см/с (рис. 2) досягнуто ступеня зв'язування сполук Сульфуру у твердій фазі понад 95 %. Він однаковий у всіх випадках. Аналіз твердої фази показав наявність у ній сульфатів та сульфідів. Це підтверджує те, що проходить дисоціація піриту із одержанням феруму (II) сульфідів та елементарного Сульфуру, який окиснюється до сульфатів. Дані свідчать про неповноту згорання вугілля в об'ємі взірців, а також неповне окиснення феруму (II) сульфідів за температур, вищих за 900 °С, за яких проходять процеси утворення рідкої фази і

спікання взірців, що ускладнює доступ кисню пічних газів в об'єм виробів. свідчить про неповноту згорання вугілля в об'ємі взірців, а також неповне окиснення феруму (II) сульфїду за температур, вищих за 900 °С, за яких проходять процеси утворення рїдкої фази і спікання взірців, що ускладнює доступ кисню пічних газів в об'єм виробів. Внаслідок великої товщини зразків проходить неповне надходження кисню пічних газів всередину виробів, що підтверджують результати щодо зольності.

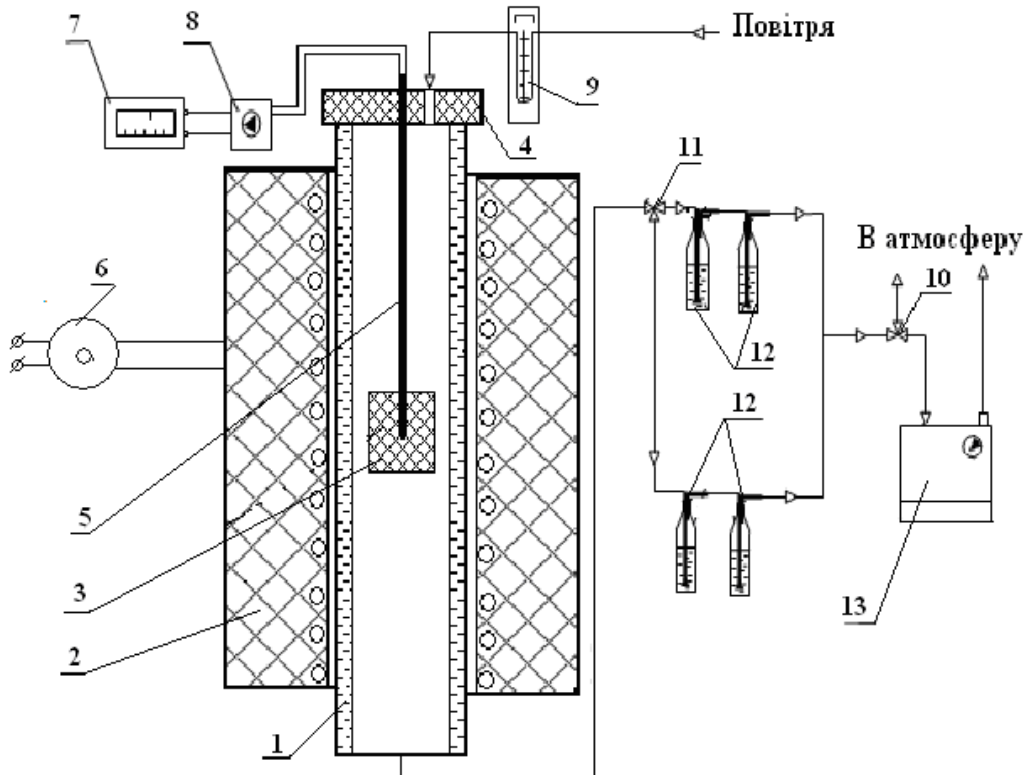


Рис. 1. Схема експериментальної установки:

1 – реактор, 2 – вертикальна електрод, 3 – досліджувані взірці, 3 – кришка, 5 – термопара, 6 – лабораторний автотрансформатор, 7 – датчик температури, 8 – перемикач термопар, 9 – реометр, 10 – регулятор витрати повітря, 11 – триходовий кран, 12 – поглинальні склянки, 13 – вакуумний насос

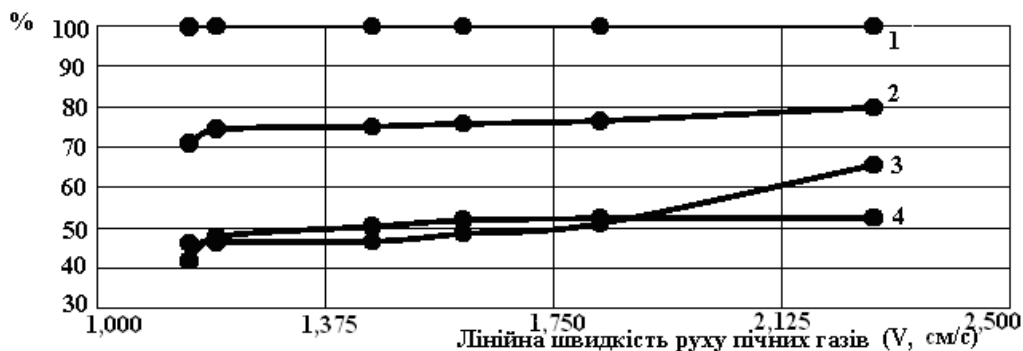


Рис. 2. Залежність зольності випалених взірців, ступеня зв'язування Сульфуру, співвідношення сульфатів та сульфїдів до початкового Сульфуру у твердих пробах від лінійної швидкості руху пічних газів: 1 – ступінь зв'язування Сульфуру, %; 2 – зольність випалених взірців, %; 3 – співвідношення сульфатів до початкового Сульфуру у твердих пробах, %; 4 – співвідношення сульфїдів до початкового Сульфуру у твердих пробах, %

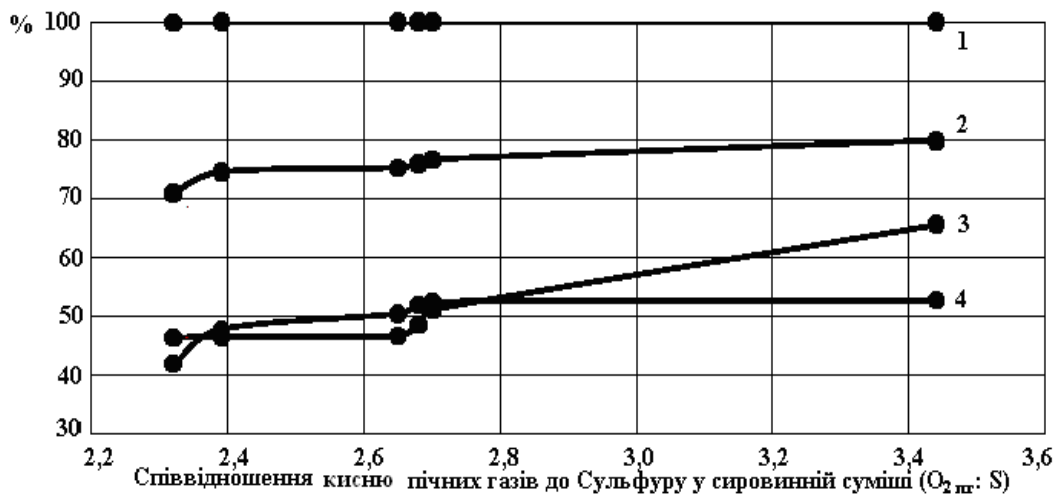


Рис. 3. Залежність зольності випалених взірців, ступеня зв'язування Сульфуру, співвідношення сульфатів та сульфідів до початкового Сульфуру у твердих пробах від співвідношення кисню пічних газів до Сульфуру у сировинній суміші:
 1 – ступінь зв'язування Сульфуру, %; 2 – зольність випалених взірців, %; 3 – співвідношення сульфатів до початкового Сульфуру у твердих пробах, %; 4 – співвідношення сульфідів до початкового Сульфуру у твердих пробах, %

Аналогічно впливає кисень пічних газів (рис. 3) за співвідношення кисню до Сульфуру 2,3–3,5. Із його збільшенням плавно зростає вміст Сульфуру сульфатного, а сульфідного падає. Однак, низька зольність випалених взірців практично незмінна.



Рис. 4. Структура взірців, випалених за температури 950 °С:
 1 – діаметр 55 мм, 2 – діаметр 65 мм

На зрізі випалених взірців різного діаметра (рис. 4) видно темну середину, яка вказує на те, що всередині взірців середовище відновне. Вона утворена внаслідок неповного згоряння Карбону вугілля. Це також додатково свідчить про ускладнення доступу кисню всередину виробів за максимальних температур випалювання.

Крім того, було експериментально визначено розподіл температур за товщиною модельних взірців. За даними експериментальних термограм визначено ефективний коефіцієнт температуропровідності і температурний критерій Фур'є. На основі цього розраховано допустиму

швидкість нагрівання промислових виробів, яка забезпечила б максимальний ступінь зв'язування сполук Сульфуру. Запропонований температурний режим випалювання тонкостінних стінних виробів.

Висновки. Зміна технологічних чинників – швидкості руху пічних газів і співвідношення наявного в них кисню до Сульфуру відходів збагачення вугілля не значно впливає на процес випалювання досліджуваних зрізів.

Мангану (IV) оксид, який наявний у мангановому концентраті, сприяє практично повному зв'язуванню сполук Сульфуру і згоранню вугілля відходів збагачення в об'ємі виробів.

Досягнутий ступінь зв'язування Сульфуру достатній для випуску виробів без доочищення викидних пічних газів. Для одержання виробів високої якості і повноти зв'язування сполук Сульфуру запропонований режим підйому температури збігається з кривою випалювання стінних виробів із традиційної глинистої сировини на виробництві. Цей режим випалювання можна використати для тонкостінних керамічних виробів, зокрема, блоків розмірами 510*219*253; 250*138*250; 380*219*253; 160*250*57; 250*250*120. Для інших стінних виробів потрібно проводити подальші дослідження з метою підбору температурного режиму для забезпечення повноти згорання вугілля, яке наявне у сировині.

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 науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. Львів 2007. – С. 342–343.* 3. *Микула О. Я. Розробка теоретичних основ і технології зв'язування сполук сірки в процесі обпалення цегли із відходів вуглезбагачення з добавками: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Львів, 1996.* 4. *Калимон Я. А. Микула С. О., Микула О. Я. Підбір мінеральних добавок до відходів збагачення вугілля у виробництві стінних виробів // Зб. Наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції “Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем”. – Одеса: Екологія, 2013. – С. 104–105.* 5. *Калимон Я. А., Микула С. О., Микула О. Я. Дослідження властивостей сировинних сумішей для виготовлення стінних виробів // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, № 761. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – С. 21–23.* 6. *Яворський В. Т., Калимон Я. А., Микула С. О., Микула О. Я. Термографічне дослідження сумішей з відходами збагачення вугілля // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, №787. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – С. 122–127.* 7. *Микула О. Я. Дослідження властивостей відходів збагачення вугілля з високим вмістом золи // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, №761. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – С. 21–23.* 8. *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. Вып. 3 (15), – Одесса, 2001. – С. 300–302.* 9. *Яворський В. Т., Калимон Я. А., Микула С. О. Технологические аспекты переработки отходов углеобогащения в строительные материалы. “Ресурсосбережение и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии”: Материалы Международной науч.-техн. конф., 24–26 ноября 2010 г.: Минск, БГТИ, 2010. – Ч. 2. – С. 61–62.* 10. *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.*