

УДК 66.074.3:546.22

В.Т. Яворський, Я.А. Калимон, А.І. Верховій, О.Я. Микула, М.І. ХаникНаціональний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії та технології неорганічних речовин**ДО ПИТАННЯ ЗВ'ЯЗУВАННЯ СПОЛУК СІРКИ ДОДАТКАМИ
ПІД ЧАС ОДЕРЖАННЯ БУДІВЕЛЬНОЇ ЦЕГЛИ
ІЗ ВІДХОДІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ**

© Яворський В.Т., Калимон Я.А., Верховій А.І., Микула О.Я., Ханик М.І., 2002

Вивчено вплив природи окислювальних та зв'язувальних додатків, їх кількості та температури на зв'язування сполук сірки при випалі керамічних виробів із відходів вуглезбагачення.

The influence of oxydizing adducts nature, quantity and temperature on sulphur compounds bonding by ceramic products thermal treatment from residue of coal producing.

При збагаченні кам'яного вугілля утворюється велика кількість флотаційних відходів. За хімічним і мінералогічним складом відходи вуглезбагачення придатні для виробництва цегли, керамзиту тощо. Крім того, у цих відходах міститься до 3 % кам'яного вугілля, що зумовить значну економію енергії при випалі виробів з них.

Наявність у цих відходах сірки (2 – 5 %) не дозволяє залучати їх для виробництва вказаних матеріалів, оскільки під час випалу керамічних виробів сірка переходить у двооксид сірки (IV) і з димовими газами викидається у атмосферу. Так, при використанні 3 млн. т відходів вуглезбагачення в атмосферу виділиться 180 – 200 тис. т SO₂. Очищення димових газів від оксиду сірки (IV) є практично неможливе через величезні об'єми цих газів, порівняно високу температуру та низький вміст у них оксиду сірки (IV).

У відходах вуглезбагачення сірка знаходиться у трьох формах: піритна, органічна і сульфатна. Під час нагрівання вуглевідходів в інтервалі температур 300 – 600 °С проходить розклад піриту на заліза сульфід і елементну сірку та розклад сірковмісних органічних сполук з утворенням S, H₂S, SO₂. Елементна сірка та сірководень, взаємодіючи з киснем пічних газів, окислюються до оксиду сірки (IV). Під час подальшого нагрівання (800 – 950 °С) проходить окиснення заліза сульфідів також з утворенням двооксиду сірки (IV). Сульфатна сірка під час випалу залишається незмінною.

Проведені нами дослідження показали, що найраціональнішим вирішенням викладеної проблеми є введення в шихту разом з відходами вуглезбагачення таких додатків, які здатні перетворити сполуки сірки у термічностійкі і водонерозчинні речовини та залишилися б у керамічному виробі. Встановлено [1], що для зв'язування сполук сірки в керамічній масі можуть бути використані кальцієві добавки (гашене і негашене вапно, цементний пил, вапняк тощо). Запропоновані добавки дали змогу досягнути 80 – 85 %-го зв'язування сірки. На основі досліджень процесів сіркоперетворень, що відбуваються при випалі керамічних виробів, для повнішого сірковз'язування запропоновано разом з кальцієвмісними використовувати і окиснювальні добавки.

Теоретичний аналіз потенційних окисників сірки у твердій фазі показав, що найбільш придатними для цього можуть бути MnO_2 , PbO_2 і CrO_3 . Як додатки найекономічніше використовувати відходи виробництв, некондиційні руди або інші недорогі продукти, що містять вказані речовини.

Дослідження проводили таким чином. Вихідні речовини (відходи вуглезбагачення, окислювальні додатки і вапняк) просіювали через сито 0,5 мм у заданих співвідношеннях перемішували сухим методом. До шихти додавали воду, ретельно перемішуючи, і готували керамічні маси з початковою вологістю 18 %. Для вирівнювання вологості по об'єму приготовлені маси витримували у герметично закритій посудині 2 – 3 доби і лише після цього формували з них взірці-циліндри діаметром 30 мм і завдовжки 30 мм, які сушили спочатку при кімнатній температурі упродовж 5 діб, а потім у сушильній шафі при 105°C до постійної маси. Для виготовлення дослідних взірців використовували відходи вуглезбагачення збагачувальної фабрики “Луганська”. Вміст сірки у цих відходах у перерахунку на елементарну становив (мас. %): піритна – 1,81, органічна – 0,57, сульфатна – 0,32 і загальна – 2,7.

Випалення взірців проводили у реакторі, який при заданій швидкості нагрівали в електropечі. Реактором служила кварцева трубка діаметром 37 мм. Під час експерименту проводили аналіз газової фази на вміст SO_2 , а після закінчення його – аналіз твердої фази на вміст різних форм сірки. Швидкість нагрівання у всіх дослідах була однаковою і становила 100 град/год.

Результати досліджень (рис. 1) показали, що із вказаних сполук найбільшу ефективність проявляє MnO_2 . Так, при випалі вуглевідходів за температури 600°C і мольному співвідношенні оксид металу: сірка (піритна та органічна) дорівнює трьом у газову фазу виділяється: 15 % сірки при введенні у шихту CrO_3 ; 17 % сірки у випадку PbO_2 і тільки 2 % – у випадку MnO_2 . Така різниця окисної здатності речовин пояснюється, очевидно, температурами розкладу цих речовин. Так, CrO_3 розкладається при 196°C , PbO_2 – 290°C і MnO_2 – 535°C [2]. Температура розкладу останнього збігається з температурою інтенсивного розкладу піриту та органічних сполук сірки [3].

Збільшення температури випалу керамічних виробів (рис. 2) до 900 – 950°C призводить до появи у газовій фазі великої кількості оксиду сірки (IV). Очевидно, це пояснюється термічною нестійкістю тих сульфатів, що утворюються в керамічних виробках при введенні в шихту тільки MnO_2 .

При сумісному введенні оксиду мангану (IV) та вапняку (рис. 2) утворюються термічностійкі і нерозчинні сульфати, які не розкладаються при температурі випалу 950°C . Оптимальними мольними співвідношеннями слід вважати MnO_2 : S = 1,8 – 2,0 і CaCO_3 : S = 3,5 – 4,0. При таких співвідношеннях ступінь зв'язування сірки становить 96 – 98 %. Нами проведена серія дослідів, в яких роль окислювального додатку виконували піролюзитовий концентрат, піролюзитові марганцеві руди та хвости збагачення піролюзитових руд. Вміст MnO_2 у концентраті – 80 %, збагаченій руді – 52 %, руді – 40 % і “хвостах” – 30 %. Результати цих досліджень аналогічні тим, в яких роль окисника відіграє чистий MnO_2 . Це пояснюється тим, що домішки (силікати та алюмосилікати), які містяться в цих мінералах, не мають істотного впливу на сіркоперетворення при випалі керамічних виробів.

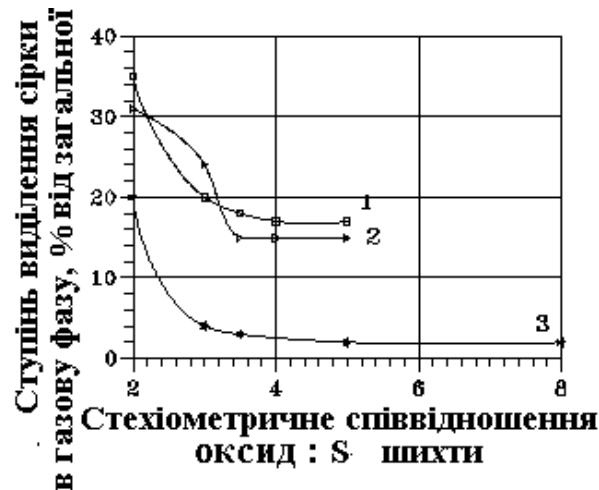


Рис. 1. Залежність ступеня виділення сірки у газову фазу від мольного співвідношення оксиду до S вуглевідходів. Додаток до вуглевідходів: 1 – CrO_3 ; 2 – PbO_2 ; 3 – MnO_2 . Температура випалу $600^\circ C$

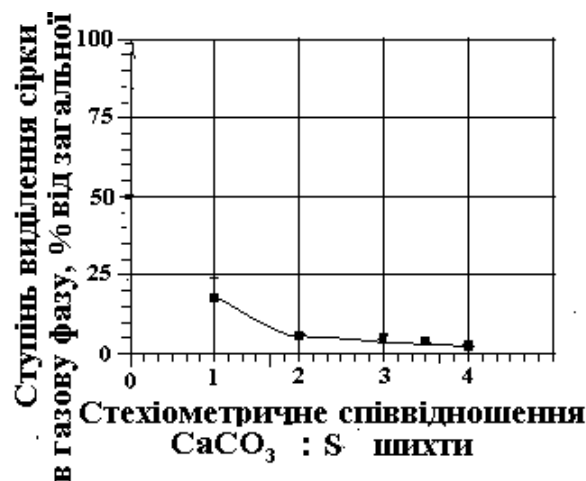


Рис. 2. Залежність ступеня виділення сірки в газову фазу від мольного співвідношення $CaCO_3$ до S вуглевідходів. Додаток до шихти MnO_2 у мольному співвідношенні оксид: $S = 1,85$. Температура випалу – $950^\circ C$

Отже, проведені дослідження показують, що, використовуючи окислювальні і кальцієвмісні добавки для виробництва керамічних виробів, можна залучати відходи вуглезбагачення. Це не тільки знизить собівартість будівельних матеріалів, але і вирішить ряд екологічних питань як у вугільній, так і гірничодобувній (металургійній) галузях народного господарства.

1. Яворський В.Т., Дубіль О.С., Микула О.Я. Про знешкодження оксидів сірки в процесі випалювання керамічних виробів на основі відходів вуглезбагачення // Вісн. Львівського політехнічного інституту. – 1990. – N 241. – С.61 – 62. 2. Краткий справочник по химии.// И.Т. Гороневский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1974. – 985 с. 3. Яворський В.Т., Микула О.Я., Верховий А.І. Основні сіркоперетворення при випалі вуглевідходів // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1997. – N 332. – С.71 – 73.