

В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, С. О. Микула, О. Я. Микула
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ТЕРМОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СУМІШЕЙ З ВІДХОДАМИ ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ

© Яворський В. Т., Калимон Я. А., Микула С. О., Микула О. Я., 2014

Досліджено термічні процеси, які відбуваються під час випалювання сировинних сумішей за температури 950 °С. Сировинні суміші для виготовлення стінних виробів містять відходи збагачення вугілля, крейду і марганцевий концентрат. Зіставлено одержані дані із теоретичними відомостями.

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

Thermal processes that take place during the burning of raw mixtures at temperatures 950 °C. Raw mix for making wall products contain wastes enrichment, chalk and manganese concentrate. Comparison of data obtained with theoretical information.

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

Постановка проблеми. Мінеральні компоненти (глинисті мінерали, пісок) є основою хвостів збагачення вугілля Львівсько-Волинського і Донецько-Луганського басейнів. Крім того, вони містять значну кількість вугілля. Накопичення їх у відвалах є небезпечним з екологічного погляду, оскільки вони самозагораються, що призводить до забруднення атмосфери токсичними речовинами. Воно також вимагає відведення значних площ та затрат на зберігання і складування. Тому використання цих відходів в Україні є актуальним і необхідним.

Проведені у нашій країні дослідження дали змогу, використовуючи відходи добування і збагачення вугілля, розробити технологію стінної кераміки [1]. Обладнання, яке застосовують у цих виробництвах, є традиційне. Відходи збагачення вугілля використовують як основну сировину і як вигоряючу добавку до глини у виробництві стінної кераміки. Наявні у їх складі горючі компоненти дають змогу економити паливо (до 90 %) під час високо-енергозатратного випалювання стінних виробів.

Однак у відходах збагачення вугілля є сполуки Сульфур (пірит, сульфовмісні органічні речовини), що під час випалювання цегли переходять у сульфур (IV) оксид, який надходить у атмосферу. Це є основне гальмо широкого використання цих відходів для виробництва цегли. Тому запропоновано до складу шихти, яка містить відходи збагачення вугілля, вводити добавки, що містять у своєму складі мангану (IV) оксид і кальцію карбонат. Природні добавки, які містять ці сполуки, є оксидні манганові руди або їх концентрати та вапняк або крейда. Вони є в Україні у достатній кількості. Одержані із цих сировинних сумішей стінні вироби мають високі фізико-механічні показники [2, 3, 4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Режим випалювання стінних виробів розробляли із урахуванням результатів термограм з глинистої сировини [5], відходами збагачення вугілля [1, 6]. Ці дослідження дали змогу вивчити термічні процеси, які відбуваються під час термооброблення виробів і розробити температурний режим їх випалювання. Однак термографічні дослідження сумішей відходів збагачення вугілля з добавками раніше не проводили.

Мета роботи. Дослідити закономірності термічних процесів, які відбуваються під час випалювання сировинних сумішей для виготовлення стінних виробів, що містять відходи збагачення вугілля Львівсько-Волинського басейну та природні добавки.

Експериментальна частина. Для досліджень використали такі сировинні матеріали: 1) відходи збагачення вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну; 2) крейду; 3) оксидний мангановий концентрат Дніпропетровського родовища. Оксидний склад сировинних матеріалів наведено у таблиці.

Оксидний склад компонентів сировинних сумішей

Назва сировини	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	MnO ₂	Втрати під час випалювання
Відходи збагачення вугілля	44,30	19,63	6,58	4,17	0,61	1,06	1,64	1,23	–	20,78
Крейда	1,00	0,30	0,13	–	–	46,82	0,48	0,27	–	51,00
Мангановий концентрат	15,06	1,70	2,50	–	–	1,90	1,50	1,95	70,27	5,12

Проведений рентенофазовий аналіз (рис. 1) показав наявність у мангановому концентраті мінералу піролюзиту (MnO₂) ($d=2,10, 2,12, 2,40, 3,11 \text{ \AA}^0$) і кварцу ($d=2,23, 2,46, 3,34, 4,27 \text{ \AA}^0$) та у незначній кількості домішок інших мінералів, які не понижують якості готових стінних виробів.

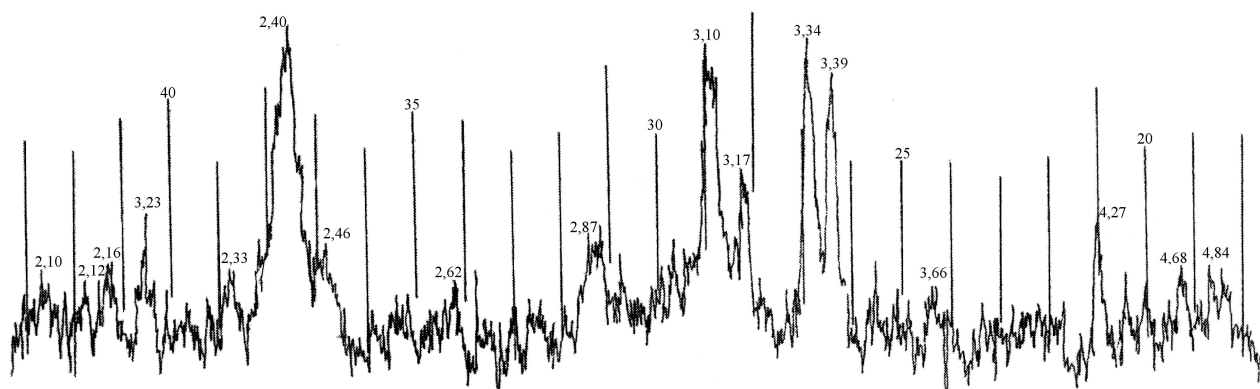


Рис. 1. Дифрактограма оксидного манганового концентрату

З метою встановлення властивостей манганового концентрату як окисника, було проведено комплексне термогравіметричне та диференційно-термічне дослідження на дериватографі Q 1500 системи Паулік-Паулік-Ердеї (рис. 2). Аналізували в динамічному режимі у середовищі аргону. Швидкість нагрівання 10⁰С/хв. Маса проби 500 мг. Нагрівали зрізці до 1000⁰С. На рис. 3 зображені залежності TG, DTG і DTA від температури. Згідно з дериватограмами в температурному інтервалі 553–572⁰С і 920–1000⁰С наявна втрата маси, а також яскраво виражені ендотермічні ефекти. Це можна пояснити переходами: $\beta\text{-MnO}_2$ (піролюзит) $\rightarrow \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (β -брауніт) $\rightarrow \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (β -гаусманіт), які проходять із виділенням кисню [9] і збігаються із температурними діапазонами переходу сполук Сульфуру у сульфур (IV) оксид [8] та горінням вугілля, що наявне у відходах збагачення [1].

Вивчення термічних процесів, які відбуваються під час обпалення шихт, що містили відходи збагачення вугілля, проводили на лабораторній установці, яка розроблена із урахуванням мети і умов проведення досліджень. Термообробляли у кварцовому реакторі із внутрішнім діаметром 85 мм, який встановлювали у вертикальну електропіч. Дослідні зрізці – циліндри діаметром і довжиною 30 мм – формували пластичним методом.

Термограма випалювання взірців, сформованих з відходів збагачення вугілля з добавками манганового концентрату і крейди, має дещо інший характер (рис. 5). Так, у діапазоні випалювання від 400 до 600 °С температура всередині взірця є більшою, ніж на його поверхні. Це, очевидно, можна пояснити тим, що за температур 400–600 °С відбувається окиснення сполук Сульфуру до сульфуру (IV) оксиду, його взаємодія з компонентами добавок, а також термічне розкладання мангану (IV) оксиду до мангану (III) оксиду (рис. 2) із виділенням кисню, який є окиснювачем сполук Сульфуру та вугілля. Цим ще можна пояснити різке виділення теплоти з поверхні взірця у газову фазу (крива 1). Вище 600 °С, а особливо за 800 °С, різниця температур на поверхні взірця і всередині має додатне значення за рахунок горіння вугілля. За 800–950 °С відбувається подальше окиснення сполук Сульфуру і вугілля киснем пічних газів. Зовнішня температура зразка є вища, ніж всередині (крива 2). Це свідчить, що у процесах окиснення бере участь кисень пічних газів, який дифундує всередину взірця. За 950 °С температура всередині взірця значно перевищує температуру зовнішньої поверхні і газової фази. Це приводить до вигорання вугілля всередині взірця і спікання. Процес відбувається до повного переходу β-брауніту у β-гаусманіт із виділенням кисню (рис. 3), що збігається з даними літератури [9].

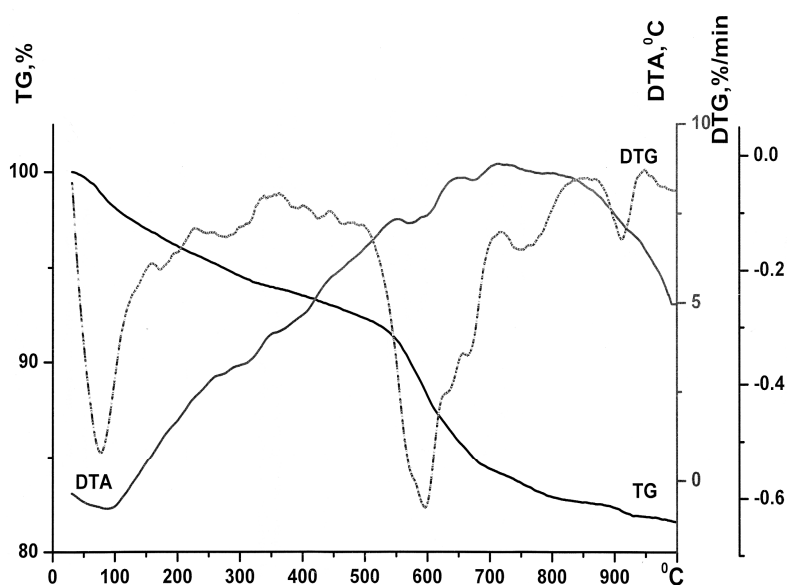


Рис. 2. Залежності TG, DTA і DTG оксидного манганового концентрату від температури

Для досліджень використали усереднену пробу відходів збагачення вугілля, яка містила Сульфуру: полісульфідного – 1,17, органічного – 0,10, сульфатного – 0,01, загального – 1,28 %. Додатками до цих відходів були крейда і мангановий концентрат у співвідношеннях MnO_2 : S=1,8...2: 1 і CaCO_3 : S=3,5...4,0: 1,0 або CaO: S=1,96...2,24: 1,0 на основі результатів, одержаних раніше [7].

Для вимірювання температури паралельно встановлювали три термопари: першу – в центр взірця, другу – із його зовнішнього боку і третю – в газову фазу. Швидкість нагрівання до максимальної температури становила 200 градусів за годину. У печі створювали окисне газове середовище з великим надлишком кисню. Масове співвідношення кисень: (сірка + вуглець) становило 16:1. Максимальна температура випалювання 950 °С. Витримка за цієї температури одна година.

Під час випалювання дослідних взірців, сформованих тільки із відходів збагачення вугілля (рис. 4), до температури 300 °С відбувається процес прогрівання. До цієї температури випаровується рівноважна волога, яка наявна у взірці після сушіння. Перепад температур газової фази і поверхні зразка має додатне значення. За подальшого нагрівання різниця між температурами поверхні взірця і газової фази різко зменшується. У діапазоні температур 450–600 °С поверхня взірця віддає теплоту у газове середовище внаслідок окиснення сполук Сульфуру та горіння вугілля. Пік цих процесів наявний за 500 °С. Ці результати збігаються із попередніми, одержаними

під час вивчення виділення сульфуру (IV) оксиду у газову фазу під час термооброблення відходів збагачення вугілля [8]. Горіння вугілля відбувається всередині зразка за рахунок дифузії кисню пічних газів. За вищих температур від 800 і до 950 °С відбувається подальше окиснення сполук Сульфуру і догорання вугілля киснем пічних газів по мірі проходження його всередину взірця. Про це свідчить більша температура всередині взірця, ніж на його поверхні (рис. 4, крива 2). Подальше витримувannya його за цієї температури призводить до її вирівнювання всередині і на поверхні взірця внаслідок спікання глинистої частини і блокування доступу кисню всередину.

У структурі випаленого взірця чітко видно два шари: перший – зовнішній спечений і другий – внутрішній із невивореним вугіллям (рис. 6).

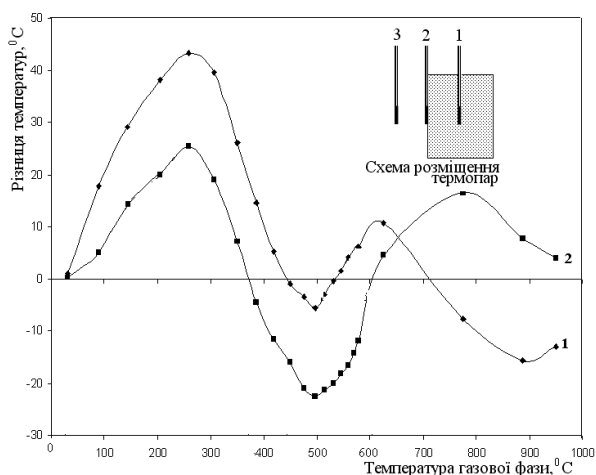


Рис. 4. Термограма випалювання відходів збагачення вугілля:

1 – Δt_1 – різниця температур у газовій фазі і на поверхні взірця ($\Delta t_1 = t_3 - t_2$)

2 – Δt_2 – різниця температур на поверхні взірця і всередині ($\Delta t_2 = t_2 - t_1$)

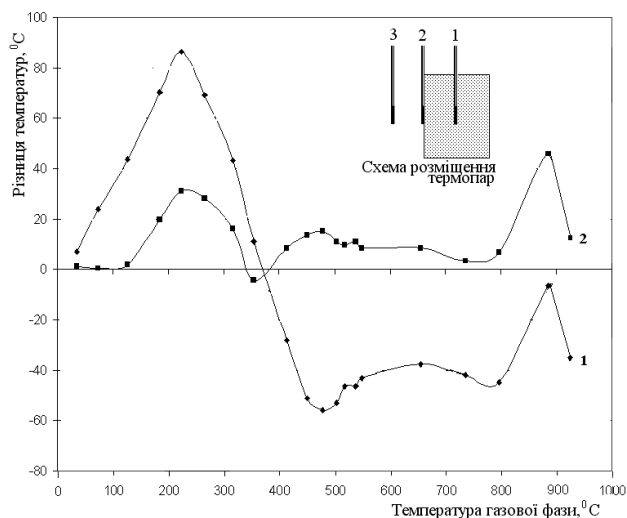


Рис. 5. Термограма випалювання відходів збагачення вугілля з добавками манганового концентрату і крейди:

1 – Δt_1 – різниця температур в газовій фазі і на поверхні взірця ($\Delta t_1 = t_3 - t_2$)

2 – Δt_2 – різниця температур на поверхні взірця і всередині ($\Delta t_2 = t_2 - t_1$)

У структурі взірця після нагрівання (рис. 7) видно три шари: зовнішній – випалений, проміжний шар – із незгореним вугіллям і внутрішній – випалений. Наявність внутрішнього випаленого шару, очевидно, можна пояснити реакціями, пов'язаними з киснем розкладу брауніту.

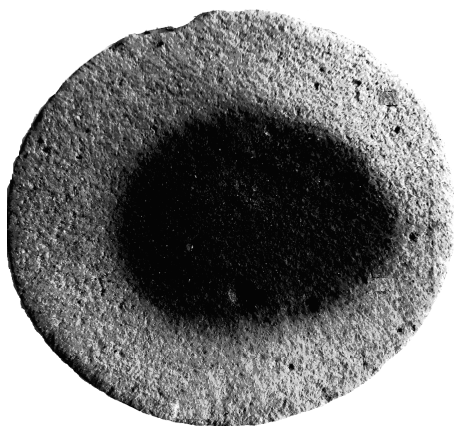


Рис. 6. Структура випаленого взірця, сформованого з відходів збагачення вугілля



Рис. 7. Структура випаленого взірця, сформованого з відходів збагачення вугілля з добавкою крейди та манганового концентрату

Висновки. Мангану (IV) оксид, який наявний у мангановому концентраті, сприяє не тільки окисненню сполук Сульфуру, а і згоранню вугілля відходів збагачення. Описаний режим нагрівання можна використовувати для тонкостінних керамічних виробів, зокрема плитки швидкісного випалювання. Для інших стінних виробів потрібно проводити подальші дослідження з метою підбору температурного режиму для забезпечення повноти знешкодження сполук Сульфуру і згорання вугілля сировини.

1. *Энергосберегающие технологии производства стеновой керамики* / Д. И. Швайка, А. П. Виговская, О. Ф. Шкарлинский. – К.: Будівельник, 1987. – С. 118. 2. 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. – Львів, 2013. – С. 21–23. 3. Патент України на корисну модель 78171, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення стінних виробів / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, С. О. Микула, О. Я. Микула; № и 201210523; Заявл 6.092012; Опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5. 4. Патент України на корисну модель 78172, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення стінних виробів / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, С. О. Микула, О. Я. Микула; № и 201210524; Заявл 6.092012; Опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5. 5. *Термодинамические и термографические исследования процессов обжига керамики* / А. В. Ралко, В. С. Городов, Ю. Д. Зинько, И. А. Кравцов – К: Вища школа, 1980, – С. 182. 6. Солоха І. В., Пона М. Г., Назаревич В. Б. Особливості випалу стінової кераміки із відходів вуглезбагачення // Тези доповідей IV науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості”. Львів 2007. – С. 342–343. 7. 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. 8. 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. 9. Позин М. Е. *Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, окислов и кислот)*, ч. 1, изд. 4 испр., – Л.: Химия, 1974. – С. 792.