

Л.П. ЩУКІНА, В.В. ЦОВМА, Г.В. ЛІСАЧУК, О.Я. ПІТАК, Д.А. ФІЛАТОВ

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ ДОНЕЦЬКОЇ ОБЛАСТІ В ТЕХНОЛОГІЇ ФАСАДНОЇ КЕРАМІКИ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Досліджено відходи флотаційного збагачення вугілля з високим вмістом органічної складової з метою їх використання у виробництві фасадної кераміки. За допомогою термічного аналізу встановлені інтервали протікання екзотермічних реакцій окиснення органічної речовини відходів. Розроблені режими термічного оброблення відходів та напівфабрикатів, здійснено оцінювання їх ефективності з точки зору максимального вигорання органіки. Визначені оптимальні режими, які забезпечують можливість застосування багатовуглецевих відходів мокрого збагачення вугілля як мінеральної складової керамічних мас.

Донецька область – найкрупніший промисловий регіон України, який забезпечує близько 20% загальнодержавного обсягу промислової продукції. Потужний промисловий комплекс Донеччини характеризується високою концентрацією галузей важкої промисловості і розвинутою виробничою інфраструктурою, що призвело до утворення і накопичення великих об'ємів промислових відходів різних класів небезпеки і надто загострило екологічну ситуацію в регіоні. Основними джерелами утворення найнебезпечніших стаціонарних відходів є металургійні та видобувні виробництва, на долю яких припадає найбільший відсоток в структурі промисловості Донеччини (48,3% і 11,7% відповідно). Саме ці виробництва чинять найбільше техногенне навантаження на геологічне середовище регіону. За даними статистики, зокрема для відходів вугільної промисловості, у 90-х роках ХХ сторіччя рівень їх використання становив 9,7%, а на початок 2001 року – 9% при накопиченні більше 35 млн.т на рік [1]. Існуючий розрив між накопиченням вуглевідходів та їх використанням загрожує поглибленням екологічної кризи в регіоні, що надає проблемі їх утилізації особливої актуальності.

Огляд джерел інформації стосовно напрямів утилізації вуглевідходів показав, що вони цілком придатні для виробництва пористої будівельної кераміки і можуть використовуватися як основний компонент керамічних мас, а також як паливна і мінеральна добавки [2]. При дослідженнях цієї органо-мінеральної сировини особлива увага приділялась відходам вуглевидобутку та гравітаційного збагачення вугілля, які містять відносно невелику частку вуглецю (до 15%). Відходи флотаційного збагачення вугілля досліджені недостатньо і використовуються у незначному об'ємі, частіш за

все, як паливна добавка до керамічних мас для виготовлення стінової кераміки замість високовартісного вугілля. Основною перешкодою для їх широкого застосування є високий вміст вуглецю ($\geq 30\%$), що значно ускладнює процес випалу виробів. В той же час хіміко-мінеральний склад відходів флотації, їх технологічні властивості і високий ступінь готовності до використання у виробництві свідчать про те, що, при умові оптимізації режиму випалу виробів вони у значних кількостях можуть залучатися у виробництво стінової і фасадної кераміки у регіонах видобутку і збагачення вугілля [3,4].

Метою даної роботи було дослідження термічної поведінки багатовуглецевих відходів флотаційного збагачення вугілля, а також оцінювання ефективності використання різних режимів термічного оброблення, які забезпечують можливість використання відходів як мінеральних компонентів керамічних мас у виробництві фасадної кераміки.

Досліджувалися два види відходів флотації (лабораторна назва «відходи № 1» і «відходи № 2»), відібрані з різних збагачувальних виробництв м. Донецька. Обидва відходи являли собою дрібнодисперсну гомогенну суміш мінеральних компонентів і вугілля різного ступеня метаморфізму (антрацит та спіснене вугілля). Результати вивчення мінерального складу відходів показали, що вони містять гідроксиду, мінерали групи каолініту, кварц, польові шпати, слюду, пірит, гематит і вуглисту речовину. За вмістом Al_2O_3 відходи відносяться до напівкислої сировини, за пластичністю – до малопластичних матеріалів. Вуглиста речовина знаходиться у відходах у тонкодисперсному стані, сума споків сірки у перерахунку на SO_3 не перевищує 1,2%. Результати вивчення хіміко-мінерального складу відходів показали, що за показниками

якості ця органо-мінеральна глиниста сировина відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-9-94 до таких матеріалів.

Для оцінювання вмісту органічної складової в дослідних відходах експериментально визначалися їх зольність та вихід летких сполук згідно з ГОСТ 11022-95 і ГОСТ 6382-2001 відповідно, за якими потім розраховувався вміст вуглецю коксового залишку (табл.1).

Таблиця 1

Характеристика відходів за вмістом мінеральної та органічної складової

Найменування відходів	Зольність (А), %	Вихід летких сполук (V^{daf}), %	Вуглець коксового залишку (С), %
Відходи № 1	53	28	19
Відходи № 2	50	20	30

З даних табл. 1 видно, що відходи характеризуються високим вмістом органічної складової (47% для першого і 50% для другого відходу), що при їх використанні у промислових умовах призведе до необхідності застосування тривалих за часом і складних режимів випалу, а також печей спеціальних конструкцій для створення умов, що забезпечують ефективне вигорання органіки.

З метою вивчення процесів вигорання органічної складової дослідних відходів було проведено їх термічний аналіз при нагріванні до 1100°C, результати якого наведені в табл. 2 і на рис. 1. Як показав диференційно-термічний аналіз, при на-

гріванні обох відходів відбуваються процеси, характерні для мінеральної та органічної частини матеріалів (табл. 2). При цьому, якщо температури дегідратації глинистої речовини мало відрізняються одна від одної, то температури видалення органічної складової значно різняться.

З табл. 2 видно, що для відходів № 2 процеси видалення летких сполук та окиснення вуглецю коксового залишку є більш складними, а температури їх протікання – більш високими. Це непрямо вказує на більший вміст і неоднорідний склад вугілля у відходах.

Аналізуючи втрати маси відходів на різних ділянках їх термогравіметричних кривих (рис. 1), можна побачити, що в першій температурній зоні вигорання органіки, яка для відходів № 1 обмежується температурами 300–510°C, матеріал втрачає 8% своєї маси при максимальній швидкості цього процесу 0,85 %/хв. Цей же процес для відходів № 2 перебігає в інтервалі температур 440–585°C з максимальною швидкістю 0,55 %/хв і характеризується меншими втратами маси (5%). Друга температурна зона (окиснення вуглецю коксового залишку), яка для відходів № 1 починається з 700°C і триває до кінця вимірювання, супроводжується втратами маси 14,3% при середній швидкості цього процесу 0,35 %/хв. Аналогічний процес для відходу № 2, який починається при 760°C і триває навіть при охолодженні зразка, характеризується вдвоє більшими втратами маси 27,5%. Дані термогравіметрії свідчать про більший вміст летких горючих сполук у відходах № 1 і більший вміст вуглецю у відходах № 2, що узгоджується з даними, наведеними в табл. 1. З результатів термічного аналізу також випливає, що в цілому низькотемпературні процеси видалення горючих органічних речовин і продуктів піролізу органіки відбуваються з більшою швидкістю, ніж високотемпературні процеси вигорання вуглецю коксового залишку. Це є логічним, враховуючи невелику швидкість процесу дифузії кисню із атмосфери печі всередину зразків, який бере участь в реакції окиснення вуглецю. Невисока швидкість процесів видалення органічної частини відходів вказує на необхідність застосування тривалих за часом багатоступеневих режимів випалу для її максимального вигорання.

Як альтернативне технологічне рішення з мінімізації у відходах органічної складової у даній роботі було розглянуто прийом їх попереднього

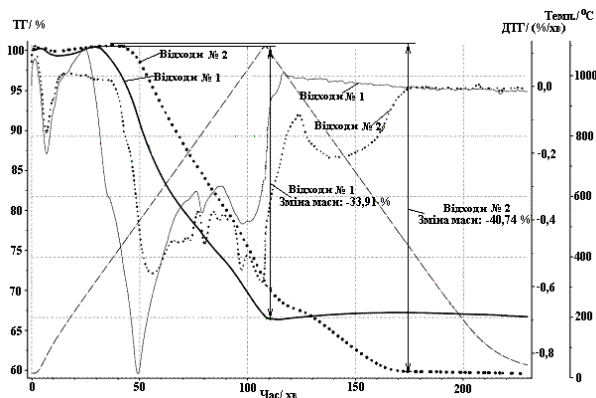


Рис. 1. Результати термогравіметричного аналізу вуглевідходів

Таблиця 2

Результати диференційно-термічного аналізу вуглевідходів

Найменування відходів	Температурні максимуми термічних ефектів, °C			
	ендотермічні		екзотермічні	
	видалення гігроскопічної вологи	дегідратація глинистої речовини	вигорання летких органічних сполук, вигорання вуглецю	вигорання вуглецю коксового залишку
Відходи № 1	105	550	430	870
Відходи № 2	92	600	480, 550	894, 979

термічного оброблення при температурах, які відповідають процесам вигорання органіки, що, на нашу думку, дозволить застосовувати звичайні режими випалу. Подрібнені до проходження крізь сито № 05 відходи проходили оброблення протягом 20 хв при двох різних температурах. Низькотемпературне оброблення відбувалось при температурах 430°C (відходи № 1) і 515°C (відходи № 2), які за результатами термічного аналізу відповідають першій температурній зоні вигорання органічних речовини. Високотемпературне оброблення відходи № 1 і № 2 проходили при температурах 870°C і 940°C відповідно. Термооброблені відходи далі досліджувалися в комбінації з напівкислою полімінеральною глиною у співвідношенні 1:1. З метою оцінювання ефективності використання попереднього термічного оброблення відходів розглядалися також комбінації глинистої сировини із «сирими» (нетермообробленими) відходами у тому ж співвідношенні. Зразки для досліджень отримували методом пластичного формування, висушували і випалювали за різними режимами, наведеними на рис. 2.

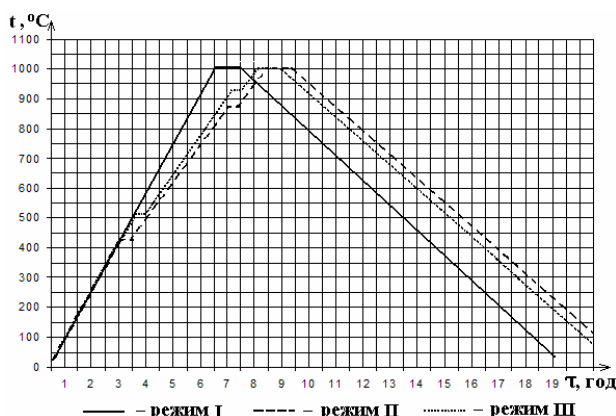


Рис. 2. Режими випалу лабораторних зразків з відходами вуглецьбагачення

Звичайний режим випалу (режим I) передбачав повільний нагрів, ізотермічне витримування при температурі 1000°C протягом 1 год і довольне охолодження. Спеціальні багатоступеневі режими випалу (режим II і режим III) передбачали ізотермічні витримування при температурах вигорання органічної складової відходів, встановлених термічним аналізом, такі ж самі витримування при максимальній температурі випалу і охолодження. За режимом II випалювалися зразки з відходами № 1, за режимом III – зразки з відходами № 2.

Для керамічних матеріалів, отриманих за різними режимами випалу, були досліджені їх основні властивості (табл. 3). Для зручності аналізу в шифрах зразків перша цифра арабською позначає номер відходів, індекс римською цифрою – застосований режим випалу.

Як виходить з даних табл. 3, матеріали, от-

римані з використанням «сирих» відходів, характеризуються високими значеннями водопоглинання, неприйнятними для виробів фасадної кераміки (водопоглинання не може перевищувати 12%). Значення відкритої пористості свідчать про високпорувату структуру зразків, яка, у свою чергу, зумовлює невисоку механічну міцність матеріалів. За рахунок низької щільності усі керамічні матеріали відносяться до класу ефективних (середня щільність не більше 1,4 г/см³). Порівняльний аналіз властивостей зразків 1_I і 2_I, які пройшли термічне оброблення за звичайним режимом, показав, що перші зразки мають кращі показники властивостей за рахунок вмісту в них відходів з більшою кількістю легких сполук, що видаляються при низьких температурах ще до початку спікання матеріалу. Зразки 2_I містять відходи з більшим вмістом вуглецю коксового залишку, процес вигорання якого накладається на процес спікання матеріалу, що призводить до збільшення поруватості. Аналіз властивостей зразків, отриманих з використанням одних і тих же «сирих» відходів, але за різними режимами випалу, довів недоцільність застосування багатоступеневого термічного оброблення. Із даних табл. 3 видно, що застосування режимів I і II приводить до більшої поруватості зразків і закономірного зменшення їх механічної міцності. Це може пояснюватись тим, що при використанні звичайного режиму випалу певна кількість вуглецю не встигає видалитися до початку спікання матеріалу, і його наступне вигорання сприяє спіканню за рахунок теплової енергії означеного процесу. При використанні багатоступеневого режиму випалу цього додаткового тепла недостатньо для ефективного спікання матеріалу за причини попереднього часткового вигорання вуглецю.

Для обох дослідних відходів простежується позитивний вплив їх попереднього низькотемпера-

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості керамічних зразків з вуглевідходами

Шифр зразків	Середня щільність, кг/м ³	Відкрита пористість, %	Водопоглинання, %	Міцність при стиску, МПа
комбінації «глина+відходи без попереднього оброблення»				
1 _I	1280	30,7	24,0	8,7
1 _{II}	1220	31,6	25,9	6,8
2 _I	1200	37,7	31,4	5,7
2 _{III}	1190	39,4	33,1	5,2
комбінації «глина + відходи, які пройшли попереднє низькотемпературне оброблення»				
1 _{IH}	1580	27,2	17,2	11,3
2 _{IH}	1370	37,4	27,3	6,0
комбінації «глина + відходи, які пройшли попереднє високотемпературне оброблення»				
1 _{IV}	1390	37,8	27,2	5,1
2 _{IV}	1270	42,4	33,4	5,7

турного оброблення на водопоглинання і механічну міцність керамічних матеріалів і, навпаки, негативний вплив на ці властивості високотемпературного оброблення відходів. Скоріш за все, це зумовлено тією функцією, яку виконують термооброблені відходи при випалі керамічної композиції. Так, при низькотемпературному обробленні відходів відбувається видалення летких сполук і продуктів піролізу органіки з утворенням коксового залишку, який має значення паливної добавки. Під час низькотемпературного оброблення відходів також може починатися дегідратація глинистих мінералів, які присутні у мінеральній частині відходів, що певним чином їх активує. При високотемпературному обробленні відходів з них видаляються не тільки леткі сполуки, але й вуглець коксового залишку, що пропорційно зменшує кількість додаткового тепла, яке утворюється за рахунок екзотермічної реакції його окиснення. Глиниста речовина при цьому, втративши хімічно зв'язану вологу, перетворюється на неактивний з точки зору спікання шамот.

Узагальнюючи результати здійснених досліджень, можна зробити висновок, що, при використанні багатовуглецевих відходів флотажі як мінерального компонента мас при виробництві фасадної кераміки попереднє низькотемпературне оброблення відходів являється ефективним технологічним прийомом для мінімізації вмісту в них органіки. Такий прийом дозволяє виконувати наступний випал напівфабрикатів за звичайним режимом, який на відміну від багатоступеневих режимів, не потребує значних енергозатрат. Позитивна дія низькотемпературного термічного оброблення відходів полягає в тому, що вона приводить до активації

глинистої речовини, видалення летких сполук і продуктів піролізу органіки з утворенням коксового залишку, який на наступних етапах випалу має значення паливної добавки, що в комплексі сприяє кращому спіканню матеріалу. Рівень водопоглинання окремих матеріалів (17,2% для складу 1_n), дозволяє припустити, що при збільшенні у складі маси кількості глинистої сировини і при умові застосування попереднього низькотемпературного термооброблення відходів можна буде досягти значень водопоглинання, необхідних для фасадної кераміки (не більше 12%). Залучення у виробництво фасадної кераміки відходів флотажіного збагачення вугілля дозволить розширити сировинну базу виробництв і покращити екологічний стан вугледобувних регіонів нашої країни.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Земля тривоги нашої. За матеріалами доповіді про стан навколишнього природного середовища в Донецькій області у 2005 році / Ред. С.В. Третьякова. — Донецьк, 2006. — 45 с.
2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. — Ростов н/Д: Феникс, 2007. — 368 с.
3. Завадский В.Ф., Карпачева А.А. Получение керамического кирпича с применением отходов углеобогащения и корректирующих добавок. // Строительство. — 2007. — №11. — С.56-58.
4. Швайка Д.И., Виговская А.П., Тростяничук А.А. Использование отходов флотации углей в производстве стеновой керамики // М.: ВНИИЭСМ. Сер. 11. — 1984. — Вып.2. — С.4-9.

Надійшла до редакції 29.11.2011