

*Д-р техн. наук М. І. Рищенко, канд. техн. наук Л. П. Шукіна,  
д-р техн. наук Я. М. Пітак, асп. С. Л. Лігезін, маг. Е. І. Гуміров  
(НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків,  
Україна)*

## **Дослідження з виявлення можливості використання відходів вуглезбагачення як енергетичної сировини в керамічних технологіях**

### **Вступ**

Постійне зростання цін на природний газ для керамічної промисловості України спонукає виробників і дослідників до пошуку альтернативних видів паливних ресурсів, одним з яких можуть служити відходи вугільної промисловості. Позитивною особливістю їх використання у виробництві кераміки є те, що завдяки наявності у відходах вуглецю та їх підвищеній дисперсності поліпшуються умови випалу, що дозволяє інтенсифікувати цей процес при суттєвій економії технологічного палива.

Особливості речовинного складу і технологічних властивостей вуглевідходів дозволяють розглядати їх як вторинну мінеральну сировину для виробництва керамічних будівельних виробів (стінова та архітектурно-будівельна кераміка) [1—3]. Запропоновано багато способів використання цих відходів у керамічних технологіях та у виробництві в'язучих матеріалів як компонента робочих мас, виконуючого функцію паливної добавки [4, 5]. Розробляється напрямок отримання на основі відходів вуглезбагачувальних фабрик висококонцентрованих шламовугільних суспензій з метою їх використання як вторинного енергоносія [6]. Це все вказує на широкий спектр функцій вуглевідходів та їх перспективність при застосуванні в силікатних технологіях.

Попри це, напрямок використання вуглевідходів як енергетичної сировини, здатної замінити основне паливо при термічній обробці матеріалів, лишається нерозвиненим, зокрема для керамічних технологій, хоча його актуальність постійно зростає. У той же час цій проблематиці приділяється достатньо уваги, наприклад, в технології в'язучих матеріалів. Так, в роботах [7, 8] зазначається про так званий «самовипал» карбонатвмісних

сирцевих гранул, які містили золу ТЕС, під час їх термічної обробки за рахунок газифікації вуглецю золи і утворення горючого СО, за рядом показників навіть більш ефективного, ніж метан. Автор наголошує на можливості використання вуглецьвмісної золи як енергетичної сировини замість основного товарного палива.

Зазвичай вуглевідходи в технології будівельної кераміки використовуються як паливна добавка для зниження витрат технологічного палива, що, за даними автора [9], дозволяє економити до 80 % необхідного для випалу палива, зокрема природного газу. Виходячи з цього, можна припустити, що високовуглецеві вуглевідходи можуть бути використані в шихтах у такій кількості, щоб повністю замінити паливо на окремих стадіях випалу. В такому випадку знадобиться лише нагріти напівфабрикати до температури початку згоряння вуглецю, а самі відходи при цьому виконуватимуть функцію енергетичної сировини.

Метою даної роботи є встановлення принципової можливості проведення «самовипалу» напівфабрикатів при отриманні стінових керамічних матеріалів на основі паливовмісних шихт з використанням вуглевідходів як енергетичної сировини.

### Експериментальна частина

При проведенні досліджень як глинистий компонент мас використовували породу одного з родовищ Тернопільської області, що експлуатується приватним акціонерним товариством «Дзвін», яке випускає рядову цеглу. Ця порода характеризується як легкотопкий пилюватий суглинок помірної пластичності (число пластичності 9,0), який відноситься до неспікливої глинистої сировини і за температури 950 °С утворює керамічні зразки з водопоглинанням 9,3 % і границею міцності при стиску 20 Н/мм<sup>2</sup>. Як вуглецьвмісну сировину використовували відходи флотації кам'яного вугілля збагачувальної фабрики м. Кам'янського Дніпропетровської області (далі — вуглевідходи).

Дослідження вуглевідходів на предмет їхньої радіаційної безпеки проводили з використанням гамма-спектрометричного аналізу на сцинтиляційному гамма-спектрометрі СЕГ-001 «АКПОС» згідно з ГОСТ 30108—94, клас їх радіаційної безпеки встановлювали за ДБН В.1.4-1.01-97. Мінеральний склад вуглевідходів визначали методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М з наступним розрахунком кількості фаз за інтегральними інтенсивностями їх дифракційних піків. Термічний аналіз вуглевідходів проводили з використанням

синхронного термічного аналізатора STA 409 PC. Вміст вуглецю та інших елементів у вуглевідходах визначали відповідно до ГОСТ 2408.1—95 за методикою, що передбачає спалювання порошку проби матеріалу в струмені кисню за температури 1250 °С.

Дослідження технологічних властивостей суглинку і вуглевідходів проводили з використанням методик, визначених ГОСТ 21216—93. Класифікацію сировини за гранулометричним складом, пластичністю і спікливістю здійснювали відповідно до ДСТУ Б В.2.7-60-97. Водопоглинання і границю міцності при стиску керамічних зразків визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-42-97 і ДСТУ Б В.2.7-248: 2011 відповідно.

Дослідженнями було встановлено, що вуглевідходи відносяться до першого класу радіаційної безпеки з показником сумарної питомої активності радіонуклідів (K40, Ra226, Tr232) 117 Бк/кг, а отже, можуть застосовуватися без обмежень. Мінеральний і технічний склад відходів, наведений у табл. 1, свідчить про те, що їх негорюча частина є полімінеральною, а горюча містить значну кількість вуглецю. За технологічними властивостями вуглевідходи є грубодисперсними із вмістом піщаної фракції 0,05—0,5 мм на рівні 46 % і помірно пластичними (число пластичності 11,1).

*Таблиця 1*

**Склад органічної та мінеральної частини вуглевідходів**

Мінеральний склад, мас. %		Елементний склад органічної частини, мас. %	
Хлорит	16,3	Вуглець С	29,0
Каолініт	33,5	Кисень О	2,6
Гідрослюда	17,1	Водень Н	2,5
Кварц	33,1	Сірка S	0,5

Для визначення температурних ділянок вигорання органіки з вуглевідходів було проведено їх термічний аналіз, результати якого подано на рис. 1. На диференційно-термічній кривій (ДТА) можна побачити два чітко виражених екзотермічних ефекти: значної площі — з максимумом за температури 650 °С і меншої площі — за температури 875 °С. Це свідчить про двоетапне вигорання органіки з видаленням летких сполук і початковим окисненням вуглецю на першому етапі і окисненням вуглецю коксового залишку на другому етапі. Температурні інтервали вигорання органіки з вуглевідходів, які отримані з наведеної термограми і ілюструють динаміку цього процесу, наведено в табл. 2.

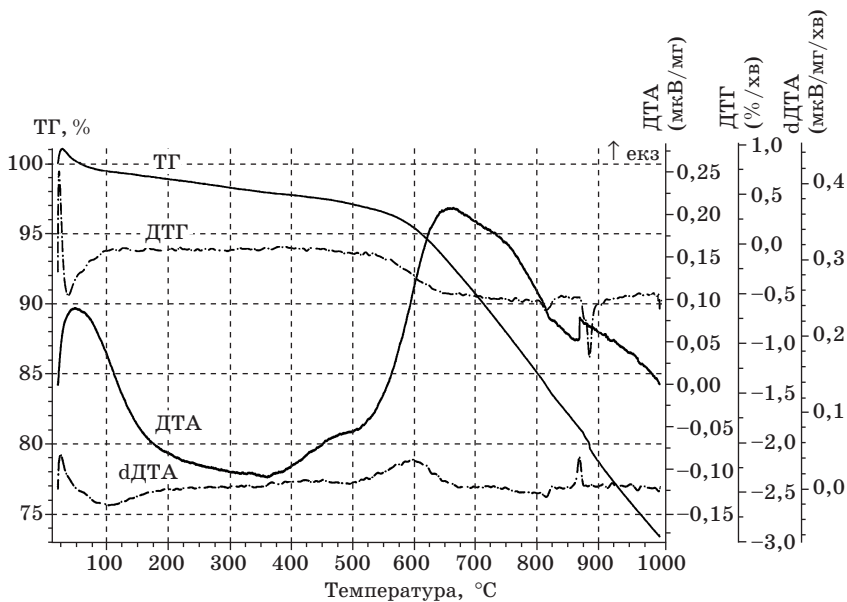


Рис. 1. Термограма кам'янських вуглевідходів

Таблиця 2

Динаміка зміни маси проби вуглевідходів при їх нагріванні

Температурний інтервал, °С	Втрати маси, %	Швидкість втрат маси, %/хв
100—200	0,6	0,1
200—300	0,6	0,1
300—400	0,6	0,1
400—500	0,7	0,15—0,2
500—600	1,5	0,2—0,3
600—700	4,6	0,3—0,5
700—800	5,9	0,5—0,6
800—900	6,4	0,6—1,1
900—1000	5,6	0,5

З даних табл. 2 можна зробити висновок, що процес вигорання органіки з відходів активізується, починаючи з 500 °С, і це пов'язано з виходом летких органічних сполук, які зазвичай містяться у вугіллі. Найбільша інтенсивність вигорання органіки характерна для інтервалу 800—900 °С, хоча взагалі-то цей процес триває до 1000 °С. Означена термічна поведінка відходів

відображається на їх випалювальних властивостях. Зразки чистих відходів, отримані за температури випалу 950 °С, мали водопоглинання 67,6 % і границю міцності при стиску лише 2,9 Н/мм<sup>2</sup>. Зразки мали «чорну серцевину», що свідчить про незавершеність процесів вигорання органічної складової відходів. Такі керамічні властивості зразків є лише підтвердженням того, що екзотермічний процес вигорання вуглецю і утворення горючих газів відбувається зі значною інтенсивністю, що може бути використано при «самовипалі» напівфабрикатів.

Для покращення вигорання органіки з вуглевідходів було використано спеціальний комбінований окисник (80 % NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> і 20 % Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), функція якого полягала у створенні окислювального середовища в об'ємі матеріалу за рахунок утворення при термічному розкладі солей так званих агентів-окисників O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O та ефективного кисню [O], який безпосередньо бере участь у реакціях окиснення горючих компонентів вуглевідходів. Вміст комбінованого окисника в шихтах змінювався відповідно до вмісту в них вуглевідходів (1,2 та 1,8 мас. % понад 100 % шихти) і відповідав тій їх кількості, яка, згідно з термохімічними розрахунками, забезпечує необхідний для повного окиснення горючої частини відходів ефективний кисень. Обґрунтування кількості використаних солей-окисників у даній роботі не наводиться, оскільки це не було метою даного дослідження, але наведено в попередній роботі авторів [10].

На наступному етапі роботи для перевірки гіпотези про можливість «самовипалу» матеріалів був проведений порівняльний аналіз властивостей двох груп зразків, отриманих з комбінованих шихт з використанням вуглевідходів і легкотопкого суглинку. Перша група зразків (шифр «Ш-1», табл. 3) отримана на основі шихт з 85 мас. % суглинку і 15 мас. % вуглевідходів. При такому вмісті вуглевідходів у масі кількість у ній вуглецю становить 4,4 мас. %, а самі відходи виконують функцію паливної добавки.

Таблиця 3

Шихтовий склад для виготовлення зразків

Шифр складу	Шихтовий склад, мас. %		Добавка окисника (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), %
	суглинок	вуглевідходи	
Ш-1	85	15	—
Ш-1-0	85	15	1,2
Ш-2	78	22	—
Ш-2-0	78	22	1,8

Розрахунки нижчої теплоти згоряння робочого палива, їх калорійного еквіваленту і кількості виділеної теплової енергії за методикою автора роботи [9] показали, що при використанні шихт першої групи ця тепла енергія (136 кГ умовного палива на 1000 штук умовних виробів) становить 80 % від необхідного для випалу тепла (170 кГ умовного палива). Простий розрахунок показує, що для повної заміни палива кількість вуглецю в масі має бути доведена до 5,4 мас. %, а відповідна їй кількість вуглеводнів у шихті — до 18,6 мас. %. Але, враховуючи ймовірні втрати тепла у навколишнє середовище, вміст вуглеводнів у шихті збільшили до 22 мас. % і таким чином отримали другу групу зразків, в якій вуглеводни мають виконувати функцію енергетичної сировини. Для таких шихт (лабораторний шифр «Ш-2») кількість виділеної теплової енергії за рахунок згоряння органічної частини палива становить 170 кГ умовного палива на 1000 штук умовних виробів.

Методика приготування керамічних зразків полягала в наступному. Вуглеводни і суглинок, висушені до повітряно-сухого стану, подрібнювали до повного проходження крізь сито № 05 і № 2 відповідно. При отриманні шихт компоненти змішували у сухому вигляді, а потім порошок зволожували розчином солей заданої концентрації до формувальної вологості 9 %. Зразки отримували способом напівсухого пресування ручним трамбуванням у металевій формі у вигляді кубів та паралелепіпедів. Сушіння зразків спочатку проводили у звичайних умовах, а потім — у сушильній шафі за температури 100 °С. Для випалу зразків використовували лабораторну муфельну піч СНОЛ 45/1300 із цифровою індикацією температури пічного середовища.

Зразки, отримані з шихт серії «Ш-1», випалювали за температури 950 °С за звичайним режимом, який передбачав нагрівання зразків зі швидкістю 3 град/хв, ізотермічну витримку протягом однієї години та повільне охолодження зразків разом із піччю. Для зразків серії «Ш-2» було застосовано режим «самовипалу», який полягав у тому, що на першій стадії випалу зразки нагрівали до температури 950 °С з такою ж швидкістю, потім піч вимикали і спостерігали за температурою в печі з її фіксацією через кожні 5 хв (рис. 2).

При спостереженні за температурою в печі було відзначено, що після вимкнення печі одразу ж почалося падіння температури зі швидкістю близько 2 град/хв, яке тривало приблизно до 880 °С. Після цього відзначалося зменшення швидкості падіння температури, що свідчить про тривання процесу горіння

вуглецю. Це підтверджується даними термічного аналізу вуглеводів на ділянці їх охолодження, наведеними на рис. 3, з якого можна побачити, що зразок відходів втрачає в масі 10%. Це вказує на перебігання процесів вигорання вуглецю коксового залишку. Судячи по кривим ДТА, ТГ і ДТГ, цей процес триває майже до температури 500 °С, а потім завершується.

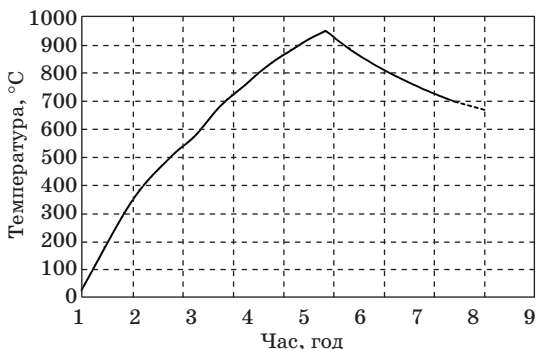


Рис. 2. Зміна температури в муфельній печі під час термічної обробки зразків за режимом «самовипалу»

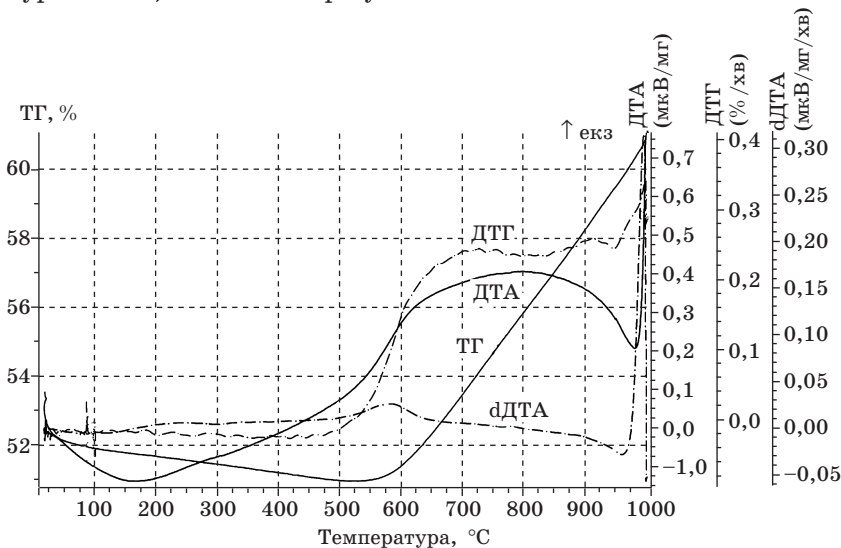


Рис. 3. Термограма кам'яньських вуглеводів при їх охолодженні

## Результати та їх обговорення

Для випалених зразків було визначено показники їх водопоглинання й механічної міцності при стиску як результат трьох паралельних вимірювань, які наведено в табл. 4.

Порівнюючи між собою зовнішній вигляд отриманих матеріалів, слід зазначити, що зразки складів Ш-1 і Ш-2 (без до-

Властивості керамічних матеріалів після випалу за температури 950 °С

Шифр складу	Водопоглинання, %	Границя міцності при стиску, Н/мм <sup>2</sup>
Ш-1	23,9	5,9
Ш-1-0	22,3	10,0
Ш-2	23,2	6,0
Ш-2-0	22,5	8,5

давання окисників) мають тріщини, а використання окисників майже виключає тріщиноутворення. Це пов'язано з тим, що при використанні окисників, які утворюють ефективний кисень [O] за рахунок послідовного розкладу  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , починаючи з низької температури 210 °С, реакції окиснення вуглецю можуть перебігати в інтервалі 500—700 °С, а утворені при цьому газу можуть безперешкодно видалитися зі ще не спеченого матеріалу. Натомість, відсутність окисників зміщує ці реакції в зону більших температур, коли починає спікатися матеріал. Накладання процесів спікання і газоутворення призводить до накопичення газів всередині матеріалів та тріщиноутворення. Це відповідним чином відображається на механічній міцності зразків: зразки з використанням окисників мають на 70 % більшу механічну міцність для серії «Ш-1» і на 38 % — для серії «Ш-2».

З даних табл. 4 можна побачити, що при «самовипалі» зразків (Ш-2 і Ш-2-0) рівень їх водопоглинання не відрізняється від зразків, отриманих звичайним випалом. Показники механічної міцності зразків без окисників (Ш-1 і Ш-2), отриманих за двома різними режимами, взагалі ідентичні, хоча й знаходяться на низькому рівні. Міцність зразків з окисниками (Ш-2-0), отриманих за режимом «самовипалу», виявляється меншою за міцність звичайних зразків лише на 15 %, а матеріал відповідає марочності виробів М 75. Отримані результати свідчать про можливість використання такого спеціального режиму при термічній обробці паливовмісних шихт з використанням відходів вуглезабагачення як енергетичної сировини і вказують на його перспективи для розроблення енергоощадних керамічних технологій.

### Висновки

У результаті проведеної роботи досліджено склад і термічні властивості кам'яньських відходів вуглезабагачення і встановлено, що вони є високовуглецевими, характеризуються широким температурним інтервалом вигорання органічної частини як при їх нагріванні, так і при охолодженні, що дозволяє їх



використовувати в грубокерамічних технологіях як паливну добавку або замітник палива на окремих стадіях випалу.

Отримала експериментальне підтвердження гіпотеза про можливість проведення «самовипалу» матеріалів за рахунок теплової енергії, яка виділяється під час перебігання реакцій окиснення горючої частини вуглевідходів. Показано доцільність використання спеціальних окисників у вигляді комбінації нітратних солей амонію і кальцію, функція яких полягає у створенні окислювального середовища в об'ємі випалюваного матеріалу за рахунок утворення при термічному розкладі солей агентів-окисників  $O_2$ ,  $NO_2$  і  $N_2O$ .

Показано можливість використання кам'яньського відходу вуглезбагачення як енергетичної сировини для заміни палива на етапі витримки за максимальної температури випалу матеріалів. Визначено, що механічна міцність зразків, отриманих в результаті «самовипалу» маси з 22 % вуглевідходів і добавкою комплексного окисника  $NH_4NO_3 + Ca(NO_3)_2$ , зменшується лише на 15 % порівняно з аналогічними зразками звичайного випалу. Це свідчить про перспективність досліджень у напрямку реалізації концепції «самовипалу» при термічній обробці паливовмісних мас з використанням відходів вуглезбагачення як енергетичної сировини.

#### Бібліографічний список

1. Столбоушкин А. Ю., Карпачева А. А., Иванов А. И. Стеновые керамические изделия на основе отходов углеобогащения и железосодержащих добавок. Новокузнецк : Интер-Кузбасс, 2011. 153 с.
2. Лісачук Г. В., Щукіна Л. П., Федоренко О. Ю., Цовма В. В. Керамічні матеріали на основі відходів вугільної промисловості. Харків : ФОП Панов А. М., 2016. 140 с.
3. Вайсман Я. И., Пугин К. Г., Гайдай М. Ф., Семейных Н. С. Применение отходов угледобычи в производстве строительной керамики. *Вестник Московск. гос. строительного ун-та*. 2014. № 12. С. 131—140.
4. Рязанов А. Н., Винниченко В. И. Экологические и экономические аспекты использования углесодержащих отходов при производстве строительных материалов. *Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ»*. 2012. № 63 (969). С. 145—152.
5. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов н/Д : Феникс, 2007. 368 с.
6. Борук С. Д., Юзык А. В., Горобец Д. В. Использование отходов углеобогащения в качестве вторичных энергоресурсов. *Вісник Вінницьк. політехн. ін-ту*. 2006. № 5 (68). С. 104—106.
7. Долгополов В. Н. Проблемы производства качественных стеновых материалов в условиях удорожания энергоресурсов. Доступные производственные технологии. *Технология бетонов*. 2012. № 1—2 (66—67). С. 44—49.
8. Долгополов В. Н. Малозатратное производство лицевого силикатного кирпича в условиях роста цен на газ: газификация золы ТЭС. *Будівельні матеріали, виробі та санітарна техніка*. 2012. Вип. 43. С. 41—46.

9. Цовма В. В. Фасадні керамічні матеріали на основі сировини техногенного походження : дис. ... кандидата техн. наук : 05.17.11 / . Харків, 2014. 205 с.

10. Lihezín S. L., Shchukina L. P., Humirov E. I. The intensification of the combustion of carbonic compounds of fuel-containing ceramic shields process. *Прикладні науково-технічні дослідження : матеріали II міжнар. наук.-практ. конф.*, м. Івано-Франківськ, 3—5 квіт. 2018 р. Івано-Франківськ, 2018. С. 145.

### References (transliterated):

1. Stolboushkin A. Ju., Karpacheva A. A., Ivanov A. I. *Stenovye keramicheskie izdeliya na osnove othodov ugleobogashcheniya i zhelezosoderzhashchih dobavok* [Wall ceramics based on waste of coal enrichment and iron-containing additives]. Novokuzneck, Inter-Kuzbass Publ., 2011. 153 p. (in Russian).

2. Lisachuk H. V., Shchukina L. P., Fedorenko O. Yu., Tsovma V. V. *Keramichni materialy na osnovi vidkhdov uuhilnoyi promyslovosti* [Ceramic materials based on coal industry waste]. Kharkiv, FOP Panov A. M. Publ., 2016. 140 p. (in Ukrainian).

3. Vajsman Ja. I., Pugin K. G., Gajdaj M. F., Semejnyh N. S. Primenenie othodov ugledobychi v proizvodstve stroitel'noj keramiki [The use of coal waste in the production of building ceramics]. *Vestnik Moskovsk. gos. stroitel'nogo un-ta* [Bulletin of the Moscow State Building University]. Moscow, 2014, no. 12, pp. 131—140. (in Russian).

4. Rjazanov A. N., Vinnichenko V. I. Jekologicheskie i jekonomicheskie aspekty ispol'zovaniya uglesoderzhawih othodov pri proizvodstve stroitel'nyh materialov [Ecological and economic aspects of the carbonaceous waste use in the production of building materials]. *Visnyk Nac. tekhnich. un-tu "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2012, no. 63 (969), pp. 145—152. (in Russian).

5. Dvorkyn L. Y., Dvorkyn O. L. *Stroytelnye materyaly yz otkhodov promyshlennosti* [Building materials from industrial wastes]. Rostov-na-Donu, Fenyks Publ., 2007. 368 p. (in Russian).

6. Boruk S. D., Juzik A. V., Gorobec D. V. Ispol'zovanie othodov ugleobogashcheniya v kachestve vtorichnyh jenergoresursov [Use of coal-enrichment waste as secondary energy resources]. *Visnyk Vinnyczk. politekhnich. in-tu* [Bulletin of Vinnytsia Polytechnic Institute]. Vinnytsa, 2006, no. 5 (68), pp. 104—106. (in Russian).

7. Dolhopolov V. N. Problemy proizvodstva kachestvennyh stenovyh materialov v uslovijah udorozhanija jenergoresursov. Dostupnye proizvodstvennye tehnologii [Problems of production of high-quality wall materials in conditions of rising energy costs. Available manufacturing technologies]. *Tehnologija betonov* [Concrete Technology]. 2012, no. 1—2 (66—67), pp. 44—49. (in Russian).

8. Dolhopolov V. N. Malozatratnoe proizvodstvo licevogo silikatnogo kirpicha v uslovijah rosta cen na gaz: gazifikacija zoly TES [Low-cost production of facade lime-bricks in conditions of rising gas prices: gasification of ash from TES]. *Budivelni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika* [Building Materials, Products and Sanitary Equipment]. 2012, issue 43, pp. 41—46. (in Russian).

9. Tsovma V. V. *Fasadni keramichni materialy na osnovi syrovynyj tehnogennogo pokhodzhennya: dis. ... kand. tekhn. nauk 05.17.01* [Facade ceramic materials based on the raw material of the technogenic origin. Candidate eng. sci. diss. (Ph. D.)]. Kharkiv, 2014. 205 p. (in Ukrainian).

10. Lihezín S. L., Shchukina L. P., Humirov E. I. The intensification of the combustion of carbonic compounds of fuel-containing ceramic shields process. *Prykladni naukovo-tekhnichni doslidzhennya: II mizhnar. nauk.-prakt. konf. (3—5 kvitn. 2018, Ivano-Frankivsk)* [Applied scientific and technical research. Materials of II Intern. Sci.-Pract. Conf. (3—5 Apr. 2018, Ivano-Frankivsk)]. Ivano-Frankivsk, 2018, p. 145. (in English).

*Рецензент канд. техн. наук Гальченко Т. Г.*