

УДК 666.646; 666.714

М.І. РИЩЕНКО, докт. техн. наук, професор, завідувач кафедри,

Л.П. ЩУКІНА, канд. техн. наук, доцент, професор кафедри,

В.В. ЦОВМА, канд. техн. наук, молодший науковий співробітник,

Г.В. ЛІСАЧУК, докт. техн. наук, професор, завідувач науково-дослідної частини

Л.О. МІХЕЄНКО, канд. техн. наук, науковий співробітник

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
(НТУ «ХПІ»), м. Харків

ВІДХОДИ ЗБАГАЧЕННЯ ПІСНОГО ВУГІЛЛЯ ЯК СИРОВИННА БАЗА ВИРОБНИЦТВА ФАСАДНОЇ КЕРАМІКИ

Розроблено еколого-орієнтовану технологію виробництва високоякісної фасадної кераміки з високим ступенем утилізації відходів збагачення вугілля. Запропоновано склади керамічних мас. Визначено оптимальні технологічні параметри виготовлення напівфабрикатів. Обґрунтовано умови термічної обробки відходів, зокрема відзначено переваги їх низькотемпературної термopідготовки.

Ключові слова: фасадна кераміка, високовуглецеві відходи флотації вугілля, утилізація, ресурсозберігаюча технологія

У сучасних умовах однією з головних вимог, якої необхідно дотримуватися під час створення нових та удосконалення наявних будівельних матеріалів, є розробка ресурсощадних екологічно зорієнтованих промислових технологій з високим рівнем використання техногенної сировини. Це не тільки дасть змогу знизити собівартість якісної продукції, а й сприятиме поліпшенню еколого-ресурсно ситуації в Україні, яка сьогодні потребує особливої уваги з боку держави і всіх суб'єктів утворення відходів.

Така стратегія значною мірою узгоджується з Концепцією національної екологічної політики України до 2020 року [1] і напрямами ресурсоефективного розвитку країн Євросоюзу, в межах яких на період до 2050 р. ставиться за мету досягнення 70-відсоткового рівня переробки відходів виробництва [2].

Перспективною галуззю вітчизняної промисловості, яка здатна переробляти відходи у значних кількостях, є виробництво будівельних матеріалів, зокрема стінових керамічних виробів. Наприклад, низку практичних розробок з утилізації відходів вугільної та енергетичної промисловості застосовують у виробництві стінової кераміки рядового призначення (цегли, блоків тощо) [3]. Утім такі розробки доволі обмежені

для фасадних керамічних матеріалів, до властивостей яких, через їх додаткові декоративно-архітектурної функції, висувають жорсткіші нормативні вимоги, ніж до рядових.

У цій роботі наведено результати досліджень щодо створення технології фасадної кераміки з використанням багатотоннажних відходів флотаційного збагачення вугілля. Враховуючи досить широку розповсюдженість покладів пісного вугілля на території України [4], за об'єкт дослідження прийнято саме такі відходи. Їх отримано після флотаційного збагачення пісного вугілля в ТОВ «Моспінське вуглезбагачувальне підприємство» (м. Моспіно, Донецька обл.). На стадії вилучення відходів з технологічного циклу збагачення вугілля вони являють собою шлам з вологістю 45–50 %, а після підсушування у шламовідстійниках – порошок з розміром часток до 1 мм (у межах 80–85 %).

За результатами гамма-спектрометричного аналізу радіаційних властивостей вуглевідходів визначено їх приналежність до першого класу радіаційної безпеки, о свідчить про можливість використання цих відходів у виробництві без обмежень. За речовинним складом вони є органо-мінеральним високовуглецевим матеріалом, який містить 23,6 мас. % вуглецю, що включає вуглець горючої частини (залишків вугілля) і летких речовин. Зольність відходів становить 71 мас. %. Вміст сірчаних сполук (0,3 мас. %) є допустимим для виробництва кераміки.

За хімічним складом відходи можна класифікувати як напівкислу сировину з таким вмістом оксидів на прожарену речовину (мас. %): SiO_2 – 61,9; Al_2O_3 – 21,8; Fe_2O_3 – 7,8; CaO – 1,0; MgO – 2,7; Na_2O – 1,0; K_2O – 3,1; SO_3 – 0,7. Згідно з даними петрографії за мінеральним складом вуглевідходи подібні до глинистої сировини каолініто-гідрослюдистого типу з домішками кварцу (каолінит – 9,5 %, хлорит – 36,6 %, гідрослюда – 27,6 %, кварц – 26,3 %).

Процеси вигорання органічної складової вуглевідходів досліджували методом термічного аналізу, результати якого наведені на рис. 1. Як бачимо з термограми, на кривій диференційно-термічного аналізу (ДТА) на ділянці нагрівання виражені два екзотермічні ефекти з температурними максимумами 420 °С і 900 °С, що свідчить про двоетапність вигорання органічного компонента відходів. Перший екзоефект супроводжує процес вигорання летких сполук і вуглецю, а другий відповідає вигоранню вуглецю коксового залишку. Термогравіметрична крива (ТГ) показує, що початок вигорання органіки припадає на температуру 300 °С, при цьому швидкість втрат маси (крива ДТГ) поступово зростає і сягає максимуму (0,7 %/хв) за температури 500 °С. Другий етап процесу вигорання органіки характеризується значно меншою швидкістю

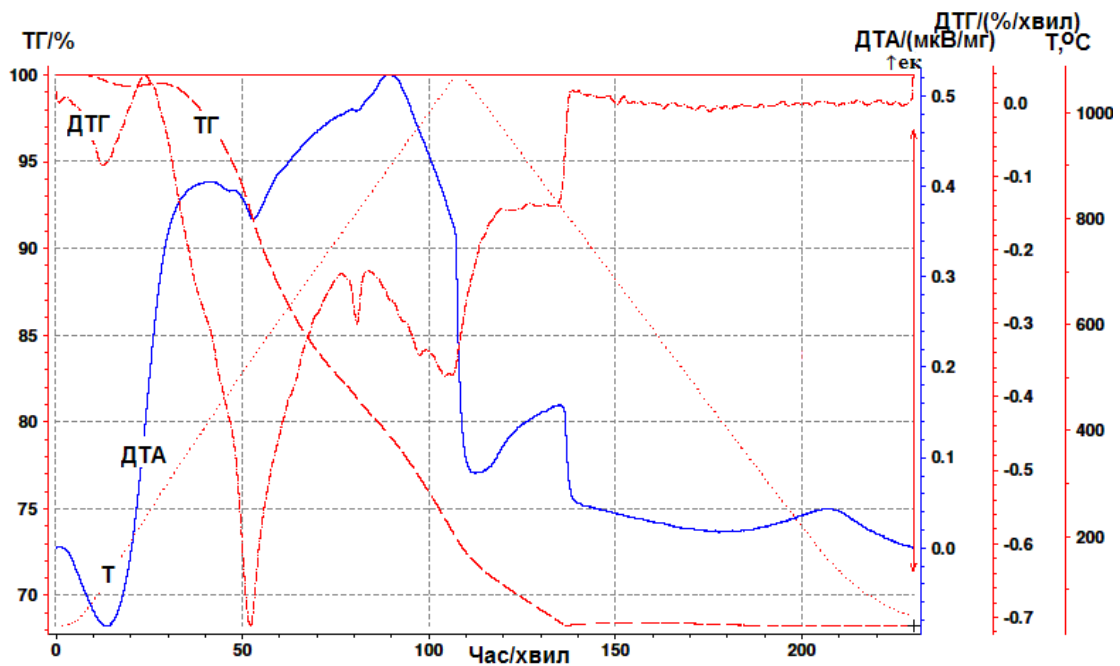


Рисунок 1 – Результати термічного аналізу відходів вуглезбагачення

(максимальне значення втрат маси становить 0,38 %/хв) і триває навіть при охолодженні відходів. Маса відходів у результаті їх прожарювання значно (на 32 %), що узгоджується з даними про вміст в них органічної частини.

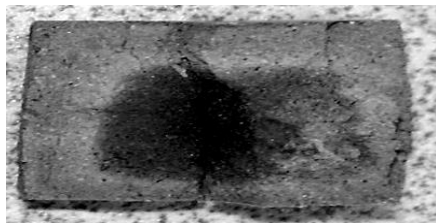


Рисунок 2 – Зразок (у зрізі), який отримано за температури 1000 °С з маси, що містить 67 % відходів і 33 % суглинку

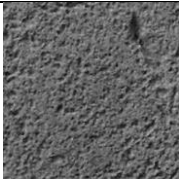
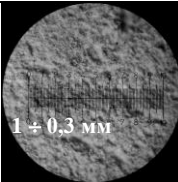
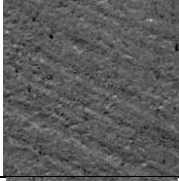
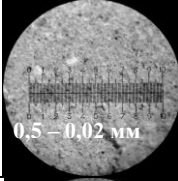
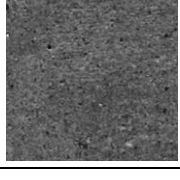
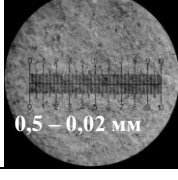
На першому етапі досліджено випалювальні властивості композиції вуглевідходів у співвідношенні 2:1 з типовою цегельно-черепичною сировиною – легкоплавким полімінеральним суглинком помірної пластичності. Встановлено, що значний вміст вуглецю у вуглевідходах спричиняє (навіть якщо використовувати їх разом з глиною) дефект «чорної серцевини» випалених матеріалів (рис. 2), підвищення рівня водопоглинання (до 41 %) і зменшення межі міцності при стиску до 10 МПа. Наявність таких неприйнятних для фасадної кераміки властивостей свідчить про необхідність запровадження спеціальних технологічних заходів щодо мінімізації вмісту органіки.

Для реалізації цієї мети здійснено оцінку ефективності використання двох технологічних прийомів зневуглецювання. Суть першого полягала у використанні багатоступеневого режиму випалу зразків, які сформовано з чистих вуглевідходів, за температур 900 °С та 1000 °С. Для забезпечення багатоступеневості під час випалу зра-

зків їх витримували протягом 20 і 40 хв за температур відповідно 500 °С і 820 °С, які, за даними термічного аналізу, узгоджувалися з максимальними швидкостями обох етапів вигорання органіки з відходів. Суть другого прийому полягала в попередній термопідготовці чистих вуглевідходів. За цим методом порошки відходів з розміром частинок менше 0,5 мм нагрівали до температур 500 °С і 820 °С і витримували протягом 40 хв при вільному доступі кисню. З термооброблених порошків формували зразки, які підлягали подальшому випалу за температур 900 °С і 1000 °С.

За результатами таких досліджень визначено, що технологічно і технічно виправданішим є другий прийом зневуглецювання відходів, а найприйнятніша температура їх попередньої обробки дорівнює 500 °С [5]. За таких умов з вуглевідходів видаляються леткі сполуки і частково вуглець, утім певна його частина залишається у вигляді так званого коксового залишку (залишкового вуглецю), який сприяє виділенню додаткового тепла під час подальшого основного випалу за рахунок реакції горіння вуглецю (394 кДж на моль утвореного CO₂). Дослідження структури і властивостей керамічних зразків, які отримано з вуглевідходів із різною попередньою термопідготовкою, довели, що саме використання низькотемпературної обробки дає змогу отримати щільні спечені матеріали з якісною структурою – без «чорної серцевини» (табл. 1).

Таблиця 1 – Структура та властивості зразків з різною термічною підготовкою

Попередня підготовка вуглевідходів	Вид зрізу матеріалу (x 25)	Розмір переважувальних пор (x 50)	Середня густина, кг/м ³		Водопоглинання, %	
			900 °С	1000 °С	900 °С	1000 °С
Відсутня			1160	1200	41,3	32,0
500 °С			1780	1890	16,8	13,2
820 °С			1470	1660	30,5	21,6

Рентгенофазові дослідження відходів, які пройшли низькотемпературну термічну підготовку, і процесів фазоутворення, що відбуваються під час їх подальшого випалі, свідчать про часткову термодеструкцію глинистих мінералів (каолініту, хлориту і гідрослюди). Отже, термopідготовки відходів дає можливість отримати термічно модифікований псевдоглинистий матеріал з активованою мінеральною частиною. Реакційна здатність термооброблених відходів підтверджує формуванням в них мулітової фази у процесі подальшого випалу вже за температури 900 °С, чому також сприяє додаткове тепло екзотермічних реакцій горіння залишкового вуглецю.

Водночас через попередню термopідготовку вуглевідходи втрачають свої пластичні властивості, тому єдиним способом формування напівфабрикатів з мас, що містять значну кількість (більше 60 мас. %) непластичних відходів, є напівсухе пресування. Для складання модельних шихт на основі термооброблених відходів як пластичні глинисті зв'язки було використано полімінеральний суглинок (Сватківське родовище, Полтавська обл.), а також глину ДНПК-2 – товарний продукт глинодобувного підприємства «Веско» (м. Дружківка, Донецька обл.). З використання методу оптимального експерименту визначено шихтовий склад керамічних мас для отримання матеріалів з вмістом відходів ≥ 60 мас. %, що за своїми властивостями відповідають вимогам до лицьової керамічної цегли та фасадної плитки. За допомогою компресійних кривих встановлено оптимальні значення параметрів пресування порошків, таких як формувальна вологість і тиск. Визначено також температури випалу напівфабрикатів, що забезпечують нормативний рівень властивостей фасадної цегли і плитки.

Дослідження фазового складу та структури отриманих керамічних матеріалів методами рентгенофазового і мікроскопічного аналізів показали, що під час випалу формується композит з нерівномірно зернистою структурою, який має щільну кристалічну будову з відносно невеликою кількістю пор. Структуроутворення супроводжується розвитком голчастого муліту (за відносно невисоких температур – 970 °С і 1030 °С), який надає матеріалам підвищеної міцності.

Порівняння технічних характеристик отриманої фасадної кераміки і відомих стінових керамічних матеріалів надано в табл. 2, з якої випливає, що запропоновані матеріали з використанням більшої кількості відходів в масах перевершують відомі розробки за майже всіма нормативними показниками.

Базі визначеного в роботі комплексу технологічних параметрів розроблено технологічну схему отримання стінової та оздоблювальної кераміки з високим ступенем утилізації високовуглецевих відходів флотації вугілля (рис. 3). Теплові розрахунки показали, що термічна підготовка високовуглецевих відходів може здійснюватися

Таблиця 2 – Технічні характеристики отриманих авторами керамічних матеріалів та промислових аналогів

Основні властивості	Авторські розробки		Відомі розробки	
	Лицьова цегла	Фасадна плитка	Рядова цегла [6]	Ефективна цегла [7]
Кількість відходів у масі, мас. %	80	85	65	70
Вміст вуглецю у відходах, мас. %	24	24	15	33
Спеціальна попередня підготовка відходів	Термічна (500 °C)		Виділення крупної фракції та її обробка за температури 500 °C	Відсутня
Домішки у шихту, %				
- суглинок	20	-	30	30
- глина ДНПК-2	-	15	-	-
- ферумвмісні відходи	-	-	5	-
Температура випалу, °C	970	1030	1120	1000
Водопоглинання матеріалу, %	12,5	5,0	14	13,8
Межа міцності під час випробування на стиск, МПа	37,0	-	26	10
Межа міцності під час випробування на згин, МПа	6,0	20	4,2	2,3
Морозостійкість, цикли	100	100	50	25

за механізмом «самовипалу» за рахунок тепла екзотермічних реакцій горіння органічної частини таких відходів (витрати первинного палива знадобляться на запуск процесу підвищення температури). Техніко-економічні розрахунки підтвердили доцільність упровадження даної технології у виробництво фасадної кераміки, зокрема керамічної цегли, оскільки це дасть змогу на 80 % знизити витрати природного газу, необхідного на основний випал продукції.

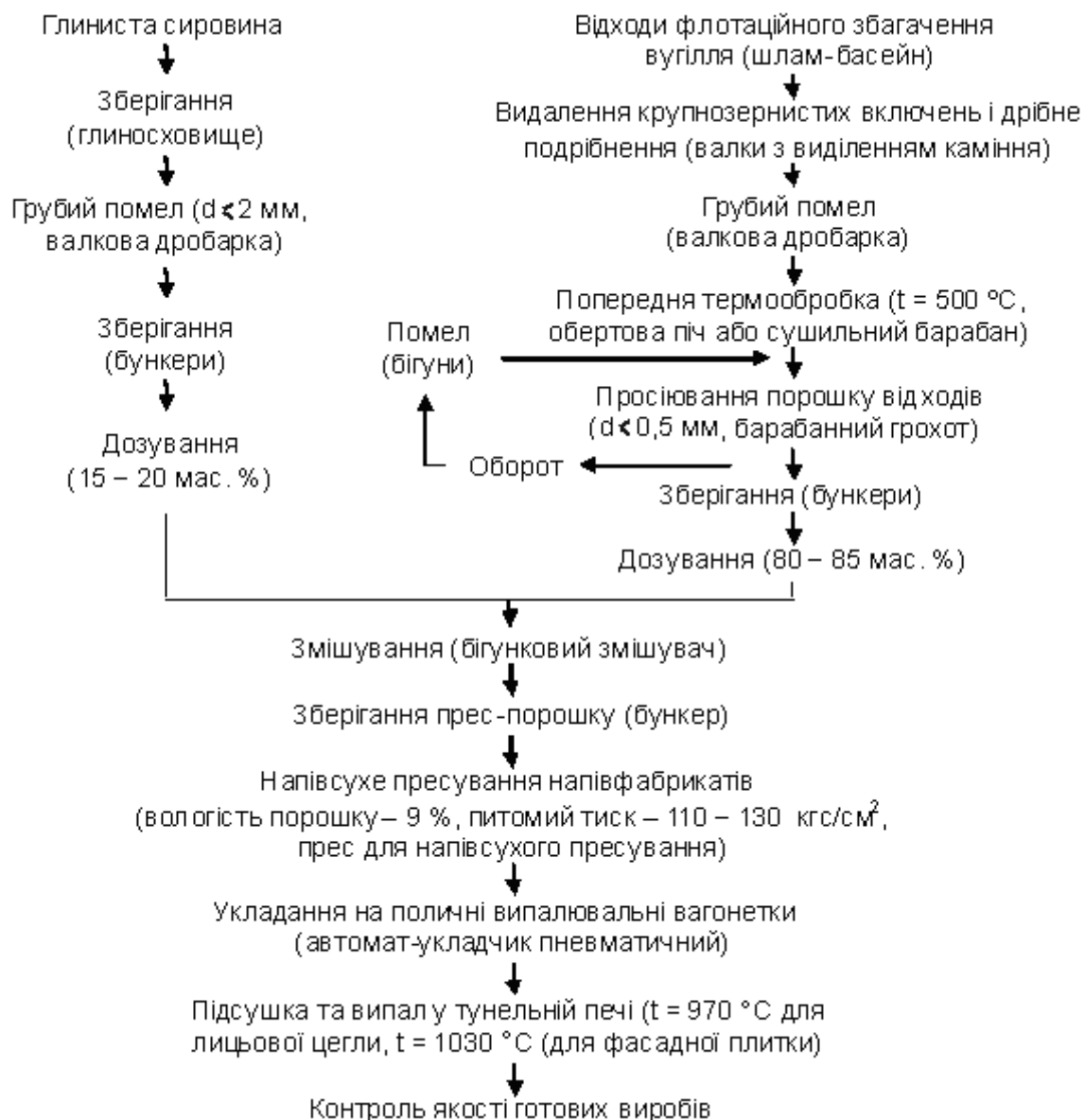


Рисунок 3 – Технологічна схема виготовлення фасадної кераміки з високим ступенем утилізації відходів флотації вугілля

ВИСНОВКИ

Доведено, що багатотоннажні високовуглецеві відходи флотаційного збагачення пісного вугілля є перспективним ресурсом техногенної сировини для виробництва фасадної кераміки. Їх можна застосовувати як основну сировину (близько 85 %) за умови дотримання визначених технологічних параметрів термічної підготовки і подальшого випалу напівфабрикатів. Перевагою розробленої технології є можливість її впровадження без значних капіталовкладень на підприємствах, що виробляють стінову кераміку, а також на вуглезбагачувальних підприємствах – з метою організації допоміжних виробництв для переробки утворених відходів у ліквідну продукцію.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Про схвалення Концепції національної екологічної політики України на період до 2020 року: Розпорядження КМУ від 17 жовтня 2007 р., № 880-р. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/880-2007-%D1%80>.
2. **Scharrer K.** Appeal of editor / K. Scharrer // German Ceramic Society (Ceramic Forum International). – 2013. – DKG. 90. – р. 1.
3. **Одрінська В. О.** Промисловість будівельних матеріалів / В. О. Одрінська, Г. І. Дегтяренко // Строительные материалы и изделия. – 2004. – № 3. – С. 27-32.
4. Довідник показників якості, обсягу видобутку вугілля та випуску продуктів збагачення у 2010 р. / І. П. Курченко [та ін.]. – Луганськ : ТК 92, 2010. – 68 с.
5. Розробка технологічних параметрів виробництва лицьової цегли на основі відходів флотаційного збагачення вугілля / Лісачук Г. В., Щукіна Л. П., Цовма В. В. [та ін.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія : Хімія і хімічна технологія. – 2013. – № 2 (21). – С. 145-149.
6. **Пат. 2327668 Россия**, МПК С 04В33/132 (2006.01). Сырьевая смесь для получения керамических изделий / Карпачева А. А., Панова В. Ф., Микова Е. П. ; заявитель и патентообладатель Сибирский государственный индустриальный университет. – № 2006135268/03 ; заявл. опубл. 27.06.08, Бюл. № 18.
7. **Крупа А. А.** Химическая технология керамических материалов : учеб. пособие / А. А. Крупа, В. С. Городов. – Киев : Выща школа, 1990. – 399 с.