

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Г. В. ЛІСАЧУК, Л. П. ЩУКІНА, О. Ю. ФЕДОРЕНКО, В. В. ЦОВМА

**КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ
ВУГІЛЬНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

Монографія

Затверджено вченою радою
університету,
протокол № 6 від 08.07.2016

Харків
НТУ «ХПІ»
2016

УДК 666.646; 666.714 : 622'17

ББК 38.3

К 36

Рецензенти:

В. А. Свідерський, доктор технічних наук, лауреат Державної премії України, Заслужений діяч науки і техніки України, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» ім. І. Сікорського;

Я. М. Пітак, доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

К 36 Керамічні матеріали на основі відходів вугільної промисловості : монографія / Г. В. Лісачук, Л. П. Щукіна, О. Ю. Федоренко, В. В. Цовма. – Харків : НТУ «ХПІ», 2016. – 140 с.

ISBN

Розглянуто особливості використання відходів вугільної промисловості в технології керамічних матеріалів різного призначення. Наведено дані щодо утворення відходів, їх складу і властивостей, термічної поведінки. Визначено основні параметри екологічно орієнтованих керамічних технологій з високим ступенем утилізації вуглевідходів.

Монографія призначена для науковців і фахівців в галузі керамічного матеріалознавства, а також може бути корисною для студентів і аспірантів хіміко-технологічних спеціальностей.

Лл. 40. Табл. 36. Бібліогр. 84.

УДК 666.646; 666.714 : 622'17
ББК 38.3

ISBN 978-617-7474-12-7

© Г. В. Лісачук, Л. П. Щукіна,

| | |
|--|----|
| Передмова | 5 |
| ГЛАВА 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВІДХОДИ ВИДОБУВАННЯ І ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ | 7 |
| 1.1. Утворення і накопичення відходів вугільної промисловості | 7 |
| 1.2. Класифікація і відмінності вуглевідходів | 10 |
| 1.3. Відходи видобування вугілля | 11 |
| 1.4. Відходи збагачення вугілля | 13 |
| 1.5. Перспективність вуглевідходів як основної керамічної сировини | 22 |
| 1.6. Високотемпературні фазові перетворення вуглевідходів. Особливості випалу матеріалів на їх основі | 24 |
| ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖЕНИХ ВУГЛЕВІДХОДІВ. МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ | 28 |
| ГЛАВА 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕВІДХОДІВ | 34 |
| 3.1. Дослідження властивостей відходів вуглевидобування | 34 |
| 3.2. Дослідження властивостей відходів вуглезбагачення | 40 |
| ГЛАВА 4. ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ВУГЛЕВИДОБУВАННЯ В ТЕХНОЛОГІЇ ТОНКОКАМ'ЯНОЇ І ЩІЛЬНОСПЕЧЕНОЇ КЕРАМІКИ | 58 |
| 4.1. Реолого-технологічні властивості шлікерів, отриманих з використанням відходів вуглевидобування | 58 |
| 4.2. Технологічні параметри термічної обробки виробів на основі відходів вуглевидобування | 60 |
| 4.2.1. Дослідження процесів, що супроводжують термічну обробку відходів вуглевидобування | 60 |
| 4.2.2. Встановлення впливу добавок окислювача на інтенсивність вигорання вуглистої частини відходів вуглевидобування | 61 |
| 4.2.3. Розроблення раціонального режиму випалу виробів | 68 |
| 4.3. Технічні властивості і структурно-фазовий склад кам'яно-керамічних матеріалів | 71 |

| | |
|---|------------|
| 4.4. Розроблення технологій кам'яно-керамічних виробів | 76 |
| 4.4.1. Технологія клінкерної будівельної кераміки | 76 |
| 4.4.2. Технологія тонкокам'яних виробів | 78 |
| ГЛАВА 5. ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ ВІДХОДІВ ФЛОТАЦІЙНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ В ТЕХНОЛОГІЇ ФАСАДНОЇ КЕРАМІКИ | 82 |
| 5.1. Оцінка технологічної ефективності застосування різних способів зневуглецювання відходів | 82 |
| 5.1.1. Обґрунтування вибору способу мінімізації вуглецевого компонента | 82 |
| 5.1.2. Дослідження впливу режимів випалу відходів на їх випалювальні властивості | 84 |
| 5.1.3. Дослідження впливу попередньої термічної обробки відходів на їх випалювальні властивості | 87 |
| 5.1.4. Вивчення впливу глинистої добавки на випалювальні властивості термічно оброблених відходів | 91 |
| 5.2. Дослідження фізико-хімічних процесів термічної підготовки відходів та їх впливу на структурно-фазовий стан і властивості керамічних матеріалів | 95 |
| 5.2.1. Вивчення кінетики вигорання вуглецю з термічно підготовлених відходів вуглезбагачення під час їх випалу | 95 |
| 5.2.2. Дослідження процесу спікання і структурно-фазових змін в техногенних матеріалах у взаємозв'язку з режимами їх термопідготовки | 98 |
| 5.3. Встановлення технологічних параметрів термічної підготовки відходів | 106 |
| 5.4. Розроблення технологій лицьової цегли і фасадної плитки | 109 |
| 5.4.1. Шихтові склади мас для виготовлення фасадної кераміки | 109 |
| 5.4.2. Опрацювання технологічних параметрів формування і випалу напівфабрикатів | 117 |
| 5.5. Закономірності формування фазового складу та мікроструктури фасадних керамічних матеріалів на основі відходів | 122 |
| СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ | 130 |

ПЕРЕДМОВА

На сучасному етапі розвитку вітчизняної економіки все більша увага приділяється питанням охорони навколишнього середовища та раціонального використання природних ресурсів. Це диктується не лише державною політикою, але й прагненням промислових підприємств підвищити ефективність виробництва, знизити або усунути негативний вплив виробничих факторів на природне середовище, а також можливістю отримання з відходів корисного товарного продукту.

Згідно із Законом України «Про відходи» (№ 187/98-ВР від 05.03.1998 р. зі змінами) основними принципами державної політики у сфері поводження з відходами є пріоритетний захист навколишнього природного середовища та здоров'я людини від негативного впливу відходів, забезпечення ощадливого використання матеріально-сировинних та енергетичних ресурсів, науково обґрунтоване узгодження екологічних, економічних та соціальних інтересів суспільства щодо утворення та використання відходів з метою забезпечення його сталого розвитку.

Слід також відзначити, що основними напрямками державної політики щодо реалізації зазначених принципів є:

- а) забезпечення повного збирання і своєчасного знешкодження та видалення відходів, а також дотримання правил екологічної безпеки при поводженні з ними;
- б) зведення до мінімуму утворення відходів та зменшення їх небезпечності;
- в) забезпечення комплексного використання матеріально-сировинних ресурсів;
- г) сприяння максимально можливій утилізації відходів шляхом прямого, повторного або альтернативного використання ресурсоцінних відходів та ін.

Реалізація цих та інших принципів дуже важлива і актуальна з урахуванням тих темпів, з якими вуглевідходи накопичуються.

В даній монографії наводиться інформація щодо використання багатотоннажних відходів вуглевидобування і високовуглецевих відходів збагачення вугілля як основної сировини в технології будівельної і побутової кераміки, що її отримують методами напівсухого пресування, пластичного формування і лиття. Монографія базується на результатах власних досліджень авторів в напрямку розроблення ресурсозберігаючих та екологічно орієнтованих керамічних технологій з високим ступенем утилізації промислових відходів.

Автори висловлюють вдячність за цінні зауваження під час роботи над монографією завідувачу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», д-ру техн. наук, проф. М. І. Рищенку, а також рецензентам: д-ру техн. наук, проф. Я. М. Пітаку та завідувачу кафедри хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КП», д-ру техн. наук, проф. В. А. Свідерському.

ГЛАВА 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВІДХОДИ ВИДОБУВАННЯ І ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ

1.1. Утворення і накопичення відходів вугільної промисловості

Вугільна промисловість – надзвичайно складний багатогалузевий виробничо-господарський комплекс, який являє собою важку промисловість не тільки за змістом, але й з точки зору підвищеної небезпеки для навколишнього середовища. Оскільки вугілля є основним енергоносієм в Україні, його видобування продовжуватиметься і надалі.

Внаслідок видобутку і переробки вугілля на поверхні землі утворюються звалища вуглевідходів, які накопичуються значними темпами. Згідно з даними авторів роботи [1], станом на 2011 рік на території лише Донецької області видобуток корисних копалин здійснювали 159 гірничодобувних підприємств, з них – 107 вугільних. Статистика видобутку вугілля в абсолютних цифрах в цілому по Україні наведена на рис. 1.1.



Рисунок 1.1 – Видобуток вугілля та утворення вуглевідходів в Україні станом на 2011 рік

Після видобутку вугілля постачається на збагачувальні фабрики, де відбувається його переробка з метою видалення пустої породи для покращення властивостей твердого палива. Видалена різними способами пуста порода і являє собою відходи збагачення вугілля. Видобуток вугілля пов'язаний з деструктивним впливом на атмосферу, земельні та водні ресурси, флору і фауну природного середовища [2]. Підприємства вугільної промисловості забруднюють ґрунт на площах, відведених під терикони, і територіях, що прилягають до збагачувальних фабрик (рис. 1.2).



Рисунок 1.2 – Терикони відвальних порід вуглевидобування в Донбасі

Видобування кожної тисячі тонн вугілля шахтним способом призводить до нагромадження на прилеглих до шахти територіях близько 140 м^3 відвальних порід, а в результаті збагачення кожної тисячі тонн вугілля утворюється біля 120 м^3 відходів збагачення [3]. За різними статистичними даними, в 56 відстійниках збагачувальних фабрик України знаходиться 160 млн т вугільних шламів, які є відходами флотаційного збагачення вугілля [4, 5]. При цьому слід мати на увазі, що згідно з діючими нормативами

вуглевідходи відносяться до небезпечних промислових відходів, зазвичай другого і третього класу (високонебезпечні і помірно небезпечні відповідно) [6]. Тліючі породні відвали, інтенсивна запиленість і загазованість повітря, пруди-відстійники, хвостосховища – все це є джерелами екологічної небезпеки, пов'язаними з роботою об'єктів вугільної промисловості. Небезпечний вплив відходів на навколишнє середовище пов'язаний з фільтраційними втратами у ґрунти та ґрунтові води, вторинним пилоутворенням та випаровуванням газоподібних речовин з поверхні відвалів та териконів, особливо при загорянні, забрудненню ґрунту та поверхневих вод, відчуженням та забрудненню земельних ділянок, трансформацією природних ландшафтів. Окрім цього антропогенна діяльність вугільних підприємств виявляється у виробленні підземного простору, просіданні земної поверхні, штучному обводнюванні, заболоченості прилеглих до шахт територій. Якщо в середньому по Україні забруднення території складає 59,6 %, то, наприклад, в Донецькій області, де видобуток вугілля найбільший, цей показник дорівнює 63,6 % [7, 8].

Означені тенденції до утворення і накопичення відходів вугільної промисловості спостерігаються через цілу низку факторів. Серед таких факторів слід назвати особливість залягання вугільних пластів зі змінними напрямками, що викликає необхідність проведення саме шахтних робіт, які супроводжуються відвантаженням супутніх, так званих баластових порід. До того ж майже 90 % усього видобутого вугілля являє собою механічну суміш шматків вугілля і породи, а також їх зростків, що вимагає проведення збагачення і отримання якісного цільового продукту. Через природні особливості вугленосних пластів вугілля має різну схильність до збагачення – розділення на вугілля і пусту породу. Внаслідок цього за тих самих умов збагачення може утворюватись більше відходів. Свій внесок в утворення відходів вуглезбагачення додає ще і застаріле обладнання. Слід також зауважити, що при видобутку вугілля утворюються не тільки тверді відходи, але й такі їх види, як метан, фенольні води, сірчаний газ, які теж потребують

обліку й розроблення технологічних шляхів їх утилізації.

1.2. Класифікація і відмінності вуглевідходів

З урахуванням багатьох особливостей утворення відходів видобутку й збагачення вугілля їх традиційно класифікують за технологічними стадіями утворення, агрегатним станом, у якому вони перебувають, вмістом в них корисних компонентів, ступенем небезпеки для навколишнього середовища і витратами, необхідними для їх утилізації [9].

Класифікація за технологічними стадіями утворення відходів дає можливість розділити їх залежно від одержання (видобуток або збагачення) на підгрупи, які відповідають різновиду технології (відходи, одержувані при підземному або відкритому способі видобутку, при мокрому або пневматичному збагаченні й т. д.). Всі ці аспекти впливають на якісний та кількісний склад та на властивості відходів.

Класифікація відходів за агрегатним станом дозволяє розділити їх на тверді, рідкі й газоподібні. Такий розподіл показує, що одні відходи можна акумулювати і зберігати досить тривалий час (відходи збагачення), а інші необхідно негайно використовувати (сірчані гази, шахтний метан, фенольні води). У протилежному випадку корисні компоненти, що містяться в них, будуть незворотно втрачені й одночасно завдадуть шкоди навколишньому середовищу [10].

Класифікація відходів за вмістом в них корисних компонентів дозволяє встановити напрямок їх використання. Виходячи зі складу речовини і якісної характеристики відходів, а також вимог окремих споживачів сировини, можна визначити сферу їх перспективного застосування. Так, якщо розглядати відходи збагачення вугілля як сировину для виробництва глинозему, то звичайно в першу чергу варто звертати увагу на вміст у них оксиду алюмінію.

Класифікація за витратами на використання відходів дозволяє виявити не тільки витрати на утилізацію, але й встановити вплив залучення відходів

на економіку підприємств, на яких вони утворюються й переробляються [10].

На схемі рис. 1.3 наведена геолого-промислова класифікація твердих відходів, що утворюються при видобуванні та збагаченні вугілля [11].

1.3. Відходи видобування вугілля

Розкривні товщі вугільних розрізів представлені переважно осадовими породами, лише на окремих розрізах відомі вулканогенні утворення. З осадових найбільше поширення мають уламкові породи – конгломерати, піщаники, алевроліти, аргіліти, а також вапняки, піски, суглинки, гравійно-піщані й глинисті породи, у тому числі мергелясті, що покривають шари горючих сланців. За речовинним складом і напрямках використання розкривні породи можуть бути розділені на чотири групи: кам'яні, глинисті, горілі, пісок і гравій.

Кам'яні матеріали – діабазы, базальти, вапняки, великі конкреційні утворення – можуть бути застосовані головним чином як природні будівельні матеріали. Після механічної обробки (подрібнення, обтісування, розколу, розпилювання) їх можна використовувати в будівництві безпосередньо у вигляді шматків різної форми й розміру.

Глинисті породи – глини, суглинки, каоліни, аргіліти – можуть знайти застосування у виробництві керамічних, стінових і вогнетривких матеріалів, цементу й керамзиту. Аргіліти являють собою каменеподібну глинисту породу, яка не розмокає у воді, і є основною породою ґрунту й покрівлі вугільних пластів, а отже й основною породою цих вуглевідходів. Оцінка перспективності використання глинистих порід в основному здійснюється за їх керамічними властивостями і хімічним складом. Залежно від області використання необхідно враховувати також їх мінеральний склад. Важливе значення для керамічних технологій має гранулометричний склад вуглевідходів і ступінь їх підготовленості до виробництва (табл. 1.1) [12].

Фізичні й технічні властивості *піску та гравію* визначаються крупністю, мінеральним складом, формою й характером поверхні часток.

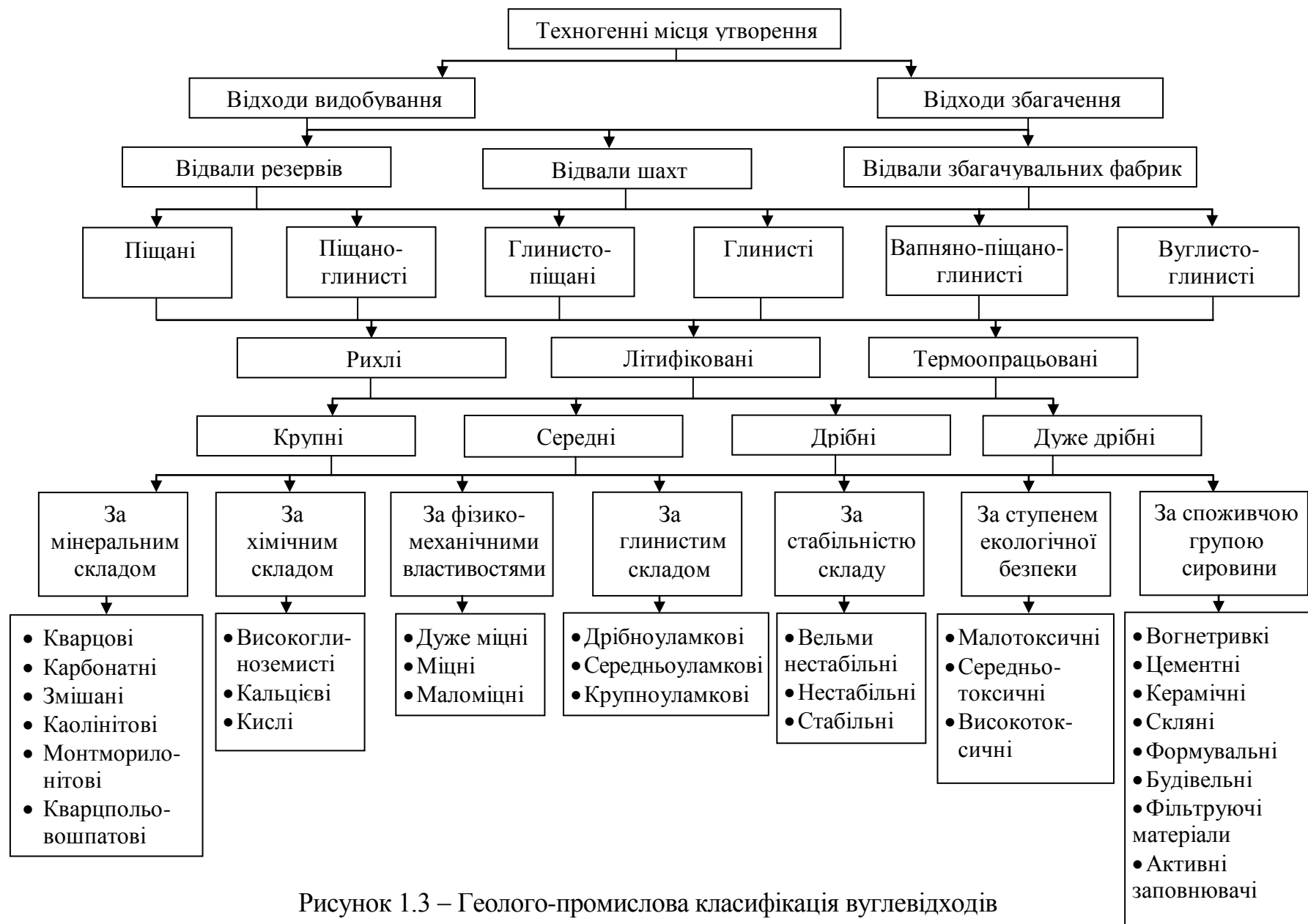


Рисунок 1.3 – Геолого-промислова класифікація вуглевідходів

Таблиця 1.1 – Використання вуглевідходів в керамічних технологіях

| Найменування відходів | Клас крупності | Технологічне значення |
|---|----------------|--|
| Відходи добування вугілля (вміст вугілля до 15 %) | до 400 мм | Добавка в шихту, рідше як основна сировина |
| Відходи гравітаційного збагачення вугілля (вміст вугілля 4–7 %) | 13–150 мм | Основна сировина. Невисока вологість (зручно транспортувати) |
| Відходи гравітаційного збагачення вугілля (вміст вугілля до 15 %) | 1–13 мм | Паливно-мінеральна добавка в шихту |
| Відходи флотаційного збагачення вугілля (вміст вугілля 15–30 %) | до 1 мм | |

Піски й піщаники розкривних товщ вугільних розрізів можуть бути використані в склоробному виробництві, для виготовлення крупнорозмірних силікатних блоків, піносилікатних і газосилікатних виробів, вапняно-піщаних стінових блоків і піщанистого цементу, для штукатурних і кладочних розчинів як закладний матеріал вироблених просторів шахт і для інших призначень.

1.4. Відходи збагачення вугілля

Відходи вуглезбагачення – це продукт збагачення вугілля, в якому вміст негорючих компонентів (тобто зольної частини) більш високий, ніж у початковому і проміжному продукті. Залежно від сорту і гранулометричного складу вугілля, а також від вимог до якості продуктів збагачення, вибираються різні методи збагачення, як поділяються на сухі і мокрі. При цьому отримують два різновиди вуглевідходів: відходи, одержані при гравітаційному методі збагачення вугілля; відходи, одержані мокрим способом збагачення. Відходи першого різновиду більші за розмірами і мають клас крупності $0 \div 100$ мм, відходи флотації складаються із часточок класу $0 \div 1$ мм.

Гравітаційне збагачення вугілля може бути визначене як розділення двох чи більше порід (зазвичай різної щільності) шляхом їх відносного переміщення під впливом тільки сили тяжіння або сумісно з іншими силами, одна з яких –

опір руху у в'язкому середовищі, наприклад у воді. Параметри, які визначають відносний рух часток, включають в себе їх масу, розміри, об'єм і густина не тільки в абсолютних значеннях, але й відносно інших часток. Існує декілька методів гравітаційного збагачення вугілля: у важкому середовищі, центробіжний, відсадочний, гідроциклонний та ін.

На вибір основної технологічної схеми збагачення впливає крупність вугілля і пустої породи. Нижче наведені розповсюджені варіанти схем гравітаційного збагачення вугілля:

- подрібнення і багатостадійне збагачення, в кожній стадії якого утворюються відвальні хвости і чорновий концентрат, який переробляється на наступній стадії;

- подрібнення і багатостадійне збагачення, в кожній стадії якого утворюється остаточний концентрат і хвости, які переробляються на наступній стадії;

- комбінації двох попередніх схем;

- подрібнення вугільних агломератів до остаточного розкриття вугілля з подальшим збагаченням. Дана схема найменш прийнятна, оскільки супроводжується значними втратами вугілля у вигляді шламів.

Усі методи гравітаційного збагачення, в основному, забезпечують порівняно менші експлуатаційні витрати на 1 т продукції, ніж флотація, і зазвичай потребують меншої встановленої потужності. В гравітаційному збагаченні не використовують коштовні реагенти, вартість яких для флотації безперервно зростає. Зменшена собівартість гравітаційного збагачення крупних часток вугілля обумовлює його перевагу при визначенні способу відсортування відносно крупних відходів навіть на великих флотаційних фабриках. В той же час гравітаційне збагачення краще використовувати, коли крупні куски вугілля (понад 5 мм в перерізі) відділені від баластної породи і їх потрібно лише відокремити один від одного. В основному гравітаційне збагачення дозволяє відокремити вугілля крупністю понад 1 мм, однак в окремих випадках (наприклад, у важкому середовищі) можна відокремити вугілля крупності

навіть від 0,2 мм [13].

Серед способів мокрого збагачення вугілля відомі такі: збагачення у важких середовищах, гідравлічне відсадження і флотація. Вибір основних операцій значною мірою визначається допоміжними процесами з обробки продуктів збагачення при доведенні їх якості до заданих кондицій щодо крупності і вологості [14].

Для збагачення крупнозернистих шламів (розмір часток $n = 0,5 \div 3$ мм) застосовують гідроциклони, спіральні сепаратори і концентраційні столи. Флотація застосовується для шламів з верхньою межею крупності 0,5 мм. У зв'язку з високою вартістю цього процесу доводиться знижувати верхню межу крупності шламів до 0,3 мм і менше [15]. Флотація вугілля застосовується не тільки з метою підвищення вилучення горючої маси в концентрат, але і як ефективний процес очищення оборотної води від шламів. Це дозволяє на вуглезбагачувальних фабриках застосовувати технологічні схеми із замкнутим циклом водообігу. Флотації піддаються шлами, які видаляються після гравітаційного збагачення вугілля. При цьому забезпечується не тільки їх збагачення, але й видалення тонких мулистих часток з водно-шламових середовищ при переробці вугілля.

Ефективність флотаційного збагачення вугілля значною мірою визначається підготовкою пульпи до флотації. Оптимальна густина пульпи при флотації вугілля залежить від його зольності, крупності, дисперсності мінеральних домішок і наявності глинистого матеріалу. При збагаченні легко- та середньофлотованих шламів вміст твердої фази в пульпі становить $120 \div 200$ г/л. За наявності в шламах великої кількості глинистого матеріалу вміст твердої фази в пульпі знижується до 100 г/л і менше. Флотація таких пульп супроводжується зниженням продуктивності і збільшенням витрат реагентів, однак при цьому значно поліпшуються селективність процесу і якість концентрату внаслідок зменшення механічного виносу мулистого матеріалу в пінний продукт [16].

На більшості фабрик застосовують так звані «прямі» схеми флотації, за

якими пінний продукт з усіх камер об'єднують в загальний концентрат, а хвости видаляють з останньої камери. При флотації вугільних шламів підвищеної зольності (більше $18 \div 20$ %) найбільш поширеною є схема з переочищенням концентрату останніх камер. Набагато рідше використовують схему з переочищенням всього концентрату основної флотації.

При флотації шламів коксового вугілля, як правило, застосовують схеми, що передбачають отримання двох продуктів: концентрату і відвальних хвостів. Для вугілля, що легко флотується, застосовують схему з безпосереднім отриманням концентрату і відвальних хвостів, а для вугілля, що важко флотується, – схему з переочищенням концентрату або промислового продукту.

Технологічні показники флотації коливаються в широких межах залежно від загальної зольності вихідного матеріалу, зашламованості вугілля та вмісту в ньому наносної золи. Зольність концентрату зазвичай становить $2,5 \div 10$ %, а хвостів – від 60 до 80 % [17, 18]. Випробування продуктів збагачення здійснюють для регулювання роботи устаткування і створення умов, що забезпечують випуск продуктів заданої якості. Відходи збагачення у важких середовищах безперервно перевіряють на зольність та фракційний склад. У шламі відходів флотації безперервно контролюється зольність за допомогою золотра. Після збагачення вугілля отриману суспензію фільтрують, після чого воду спрямовують на повторне використання, а згущену шламову масу – у шлам-басейни та відвали [19, 20]. У відходах, які направляються у відвали, кожну зміну контролюють зольність та фракційний склад [21–23].

В літературі є дані про хімічний аналіз різних фракцій сховищ вугільних шламів Кузбасу і Східного Донбасу, на підставі чого розроблено класифікацію шламів за ознакою розподілу мінеральної частини по фракціях. Запропоновано поділяти шлами за цією ознакою на три основні типи. У шламах I типу основний вміст мінеральної частини приурочено до фракції розміром менше 100 мкм (висока зольність), а більш крупний шлам ($100 \div 400$ мкм) має низьку зольність. У шламах II типу розділова межа становить 63 мкм, де ця фракція має значний вихід і високу зольність. У шламах III типу розділова межа в явному вигляді

відсутня, і зольність відносно рівномірно розподілена по всіх фракціях [24].

Відходи вуглезбагачення, на відміну від відвальних порід вугільних шахт, характеризуються більш високим вмістом тонкодисперсної органічної (вугільної) речовини, більш стабільним речовинним складом, меншим вмістом піщаників і більшим аргілітів, збільшеним вмістом сірки (до $5 \div 7$ %) та зменшеною механічною міцністю породи (до $10 \div 13$ МПа) [25].

За речовинним складом відходи вуглезбагачення являють собою багатокомпонентну суміш із залишкового вугілля і різних мінеральних речовин. Специфіка мінеральної частини відходів визначається речовинним складом порід, у яких залягають вугільні пласти, і складом мінералізованих прошарків, що знаходяться всередині них. У вугіллі більшості родовищ України присутні мінерали таких класів: силікати, карбонати, сульфіди, сульфати, нітрати, фосфати, які мають різне походження. Кварц, слюда, польові шпати, піроксени, глинисті мінерали (каолініт, гідрослюди, хлорити та деякі змішано-шаруваті глинисті мінерали) потрапляли в торфовища, як теригенний матеріал, переважно у вигляді уламків. Ряд мінералів, таких, як: пірит і марказит, гіпс і ангідрит, доломіт, анкерит, сидерит і кальцит, утворилися під час потрапляння до торфовища хімічних розчинів. Можливо також, що вони виникли на ранніх стадіях перетворення органогенного осаду у вугленосну породу [10].

У сформованих вугільних пластах процес мінералоутворення триває постійно. До мінералів вторинної мінералізації зазвичай відносять такі: мелантерит (водний сульфат заліза), епсоміт (водний сульфат магнію), галіт (кухонна сіль), вторинні сульфіди металів (заліза, міді, цинку).

У порівнянні з іншими типами мінералів у відходах вуглезбагачення переважають аргіліти та вуглисті аргіліти (метаморфізовані глинисті породи). Колір аргілітів змінюється від сірого до темно-сірого і чорного, залежно від кількості вугілля, що їх насичує. Шаруватість цих порід обумовлюють лінзи і штрихи вітрену (найменш зольної складової вугілля), що розташовуються згідно з напластуванням породи. Нешаруваті або неперетовчені аргіліти

зустрічаються рідко. У ряді випадків у відходах виявлені розсланцьовані аргіліти. Основна маса аргілітів представлена глинистими мінералами – гідрослюдами, каолінітом і частково хлоритом [26].

За даними УкрНДІвуглезбагачення, на збагачувальних фабриках, наприклад, Донбасу середній мінеральний склад відходів флотації щільністю більше 2200 кг/м^3 характеризується такими межами: пірит – $1,5 \div 12 \%$, глиниста речовина – $41,4 \div 92 \%$, карбонати – $1,1 \div 6,2 \%$, вугільна речовина – $2,1 \div 17,4 \%$. Найбільша частка глинистої речовини міститься у більш м'яких породах відходів флотації вугілля марки *Г*; найменша – у відходах флотації вугілля марки *К* [27, 28]. У табл. 1.2 наведено усереднений мінеральний склад відходів флотаційного збагачення вугілля.

Відходи флотації антрациту відрізняються підвищеним в $2 \div 3$ рази вмістом алевролітів і піщаників у порівнянні з іншими відходами флотації. Найбільш поширеними глинистими мінералами відходів вуглезбагачення є мінерали ілітової групи (найбільша кількість), каолініт і хлорит (табл. 1.3).

В окремих випадках переважаючим глинистим мінералом є каолініт. У глинистій складовій відходів флотації фабрик, що збагачують антрацити, міститься приблизно в 2 рази більше гідрослюди, ніж у відходах флотації фабрик, що збагачують кам'яне вугілля [15]. Алевроліти являють собою метаморфізовані тонкозернисті піщаники з домішкою чужорідного матеріалу. Колір їх змінюється від світло-сірого до темно-сірого, в окремих випадках вони набувають зеленуватого або буро-чорного відтінків. Шаруватість цих порід, як правило, виражена слабо. Мікроструктура алевролітів часто неоднорідна з розмірами зерен від $0,07 \text{ мкм}$ і менше. У їх складі переважає кварц (до 70%) у вигляді сильно змінених зерен, нерідко зруйнованих або заміщених карбонатами. Кількість польових шпатів не перевищує $8 \div 10 \%$, слюд (біотит і мусковіт) – $3 \div 6 \%$; хлорит зустрічається рідко.

Таблиця 1.2 – Літологічний склад відходів флотації

| Компонент | Межі коливань вмісту компонента, мас. % | Середнє значення, мас. % |
|---|---|--------------------------|
| Вуглисті аргіліт | 2,8 ÷ 8,4 | 5,18 |
| Аргіліт (крупність менше 0,01 мм) з вмістом алевролітових фракцій, %: | | |
| 5 мм | 43,1 ÷ 97,4 | 84,25 |
| 5 ÷ 25 мм | 0,5 ÷ 6,0 | 1,99 |
| 25 ÷ 50 мм | 0,1 ÷ 5,4 | 1,09 |
| Алевроліт (крупність 0,01 ÷ 0,1 мм) | 0,3 ÷ 9,2 | 2,53 |
| Піщаник (крупність 0,1 ÷ 1 мм) | 0,1 ÷ 9,8 | 1,84 |
| Карбонати | 0,3 ÷ 5,4 | 1,51 |
| Сульфідні | 0,3 ÷ 8,5 | 1,61 |

Таблиця 1.3 – Вміст глинистих мінералів у відходах вуглезбагачувальних фабрик Донецького басейну

| Компонент | Межі коливань вмісту компонента, мас. % | Середнє значення, мас. % |
|-------------------------|---|--------------------------|
| Гідрослюда | 36 ÷ 48 | 40,6 |
| Змішано-шарові силікати | 17 ÷ 26 | 21,8 |
| Каолініт | 15 ÷ 25 | 19,0 |
| Хлорити | 13 ÷ 27 | 18,6 |

Приблизно в рівному співвідношенні з алевролітами у відходах є піщаники. Вони характеризуються світло-сірим або сірим кольором, інколи з зеленуватим або буруватим відтінком. В основному це міцні, різнозернисті породи, що характеризуються структурою псамітового типу розміром зерен 0,25

÷ 1 мм. Головними породоутворюючими мінералами піщаників є такі: кварц (50 ÷ 80 %), присутній у вигляді уламкових зерен, нерідко зруйнованих та заміщених карбонатами; польові шпати (1 ÷ 10 %), які здебільшого змінені в процесах пелітизації і серитизації або заміщені карбонатами і крем'янистою речовиною; слюди (до 10 %), представлені головним чином мусковітом і меншою мірою – біотитом у вигляді лусочок величиною 0,05 ÷ 0,35 мм. Зустрічаються включення піриту, карбонатів (кальциту, сідериту, доломіту і анкериту), каолініту та інших мінералів.

Карбонати представлені переважно анкеритом, меншою мірою – кальцитом, доломітом і сідеритом. В них часто присутній пірит. Встановлення вмісту карбонатів є важливим при використанні вуглевідходів у технології будівельної кераміки, оскільки саме вони можуть стати корисними для зв'язування сульфатних компонентів та при фазоутворенні [29, 30]. Відмінною особливістю мінеральної частини відходів є наявність у них залишкового вугілля, присутнього, як правило, в зростках з мінеральними компонентами. Вміст вугільно-мінеральних зростків у відходах збагачення, різних видів донецького вугілля коливається в досить широких межах – від 8 до 52 % при середньому значенні 23 % [10].

Залежно від способу отримання вуглевідходів та їх класу за крупністю вміст вугілля в них змінюється в широких межах. Найбільша кількість вугілля (10 ÷ 30 %) знаходиться у відходах флотації. У відходах гравітаційного збагачення класу 1 ÷ 13 мм кількість вугілля може досягати 15 %, а у відходах класу 13 ÷ 150 мм – 4 ÷ 7 %. У відходах вуглевидобутку вміст вугілля коливається від 0 до 10 % [15].

За хімічним складом мінеральна частина відходів аналогічна напівкислій глинистій сировині із середнім і високим вмістом забарвлюючих оксидів. Органічна речовина знаходиться у вигляді дисперсної форми вуглецю (керогену), який надає породам чорного кольору. Найбільш повно показники зольності і хімічного складу золи, вмісту різних видів сірки, вуглецю, летких речовин визначені для відходів флотації, які все в більшому обсязі

використовуються як сировина для виробництва будівельних матеріалів. Ця інформація, за даними УкрНДІвуглезбагачення, наведена в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Характеристика відходів флотації Донецького басейну

| Параметри | Межі коливань | Середнє значення |
|--|---------------|------------------|
| Зольність, % | 65,7 ÷ 79,9 | 72,9 |
| Волога аналітична, % | 0,4 ÷ 1,9 | 1,29 |
| Вміст вуглецю, %: | | |
| загального (С) | 11,12 ÷ 29,14 | 16,58 |
| вуглекислоти карбонатів (СО ₂) | 0,33 ÷ 2,40 | 1,04 |
| органічного (С ^{орг}) | 10,80 ÷ 22,87 | 16,30 |
| Вміст сірки, %: | | |
| загальний | 0,3 ÷ 3,7 | 1,7 |
| піритна сірка | 0,2 ÷ 2,0 | 0,9 |
| Теплотворна здатність, МДж/кг | 20,5 ÷ 40 | 28 |

Коливання показників зольності та вмісту вуглецю пояснюються маркою вугілля, тобто ступенем метаморфізму, який визначає міцність супутніх порід та їх схильність до подрібнення, але головним чином ці коливання визначаються рівнем технології збагачення.

Вміст сірки у відходах флотації, яка присутня переважно у вигляді сульфатів, як правило, не перевищує вміст сірки у флотаційному концентраті, а іноді буває і меншим внаслідок її гідрофобності. Завдяки гідрофобності значна частина сірки переходить в пінний продукт флотації, особливо піритна сірка. В результаті це співвідношення між загальною і піритною сіркою у відходах флотації відрізняється від аналогічного співвідношення для відходів гравітаційного збагачення, в яких піритна сірка, навпаки, концентрується у відходах. Вміст у відходах флотації SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO та сірки приблизно такий самий, як і у відходах гравітації [31].

1.5. Перспективність вуглевідходів як основної керамічної сировини

Відповідно до ДСТУ Б А.1.1-26-94 [32], техногенними відходами, придатними до виробництва будівельних матеріалів як основної сировини або коригуючих добавок, є залишкові чи побічні матеріали, різноманітні за складом і фізико-хімічними властивостями, одержані в процесі видобутку, переробки, збагачення сировини і виготовлення виробів. З огляду на таке визначення, яке охоплює широке коло техногенної сировини, багатотоннажні відходи вуглевидобування та вуглезбагачення, які накопичуються у техногенних родовищах, за умови їх вивченості, є цінним сировинним ресурсом для промисловості керамічних будівельних матеріалів. Зацікавленість у дослідженні означених відходів пояснюється їх обмеженим використанням в керамічній промисловості саме як основної сировини. Це пов'язано з нестабільністю їх хіміко-мінерального складу і властивостей, властивостей продукції на їх основі та з обмеженням їх вивченості для масового виробництва. Однак, зважаючи на їх масове утворення і зростаючі тенденції до накопичення, такі відходи неодноразово підлягали дослідженню з метою їх утилізації у різних галузях, в тому числі в різних керамічних технологіях. Відповідно до класифікації, наведеної в роботі [6], ці відходи визначаються як вторинні матеріальні ресурси (ВМР). Повторне використання ВМР у виробництві робить їх вторинною сировиною.

Перспективність для керамічних технологій такої вторинної мінеральної сировини, як вуглевідходи, полягає у подібності їх хімічного складу і звичайної глинистої сировини. З даних, наведених у табл. 1.5, виходить, що означені вуглевідходи не мають великих розбіжностей. Відрізняються вони лише вмістом органіки, що визначає їх втрати при прожарюванні. Залишковий вміст органічного компонента буде визначати технологічні рішення, які слід використати для усунення негативного впливу для керамічних технологій надлишкової кількості органіки. На сьогодні саме внаслідок меншого вмісту органіки відходи вуглевидобутку є більш вивченими і більш масово вживаними в керамічних технологіях. Відходи ж вуглезбагачення, особливо мокрого

збагачення вугілля, досліджені меншою мірою.

Таблиця 1.5 – Усереднені значення хімічного складу вуглевідходів

| Вид відходів | Вміст оксидів, мас. % | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-----------------|-------------------|------------------|--------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | в.п.п |
| Відходи вуглеви-добування | 42,0 ÷ | 16,0 ÷ | 4,5 ÷ | 0,7 ÷ | 0,7 ÷ | 1,0 ÷ | 0,1 ÷ | 0,8 ÷ | 2,0 ÷ | 8,0 ÷ |
| | 62,0 | 23,0 | 8,3 | 1,0 | 2,3 | 2,3 | 1,7 | 1,4 | 2,5 | 18,0 |
| Відходи вуглезбагачення | 51,0 ÷ | 20,0 ÷ | 5,0 ÷ | 0,5 ÷ | 0,6 ÷ | 1,3 ÷ | 0,4 ÷ | 1,0 ÷ | 1,6 | 16,0 ÷ |
| | 54,0 | 28,0 | 10,0 | 1,2 | 3,5 | 2,0 | 2,8 | 2,5 | ÷ 2,3 | 42,0 |

У той же час відомими є рекомендації стосовно хімічного складу вуглевідходів, що можуть бути використані, наприклад, в технології керамічної цегли. Так, різні дослідники відзначають, що для виробництва високоміцної цегли марки М200 і вище найбільш придатні відходи, що містять не менше 15 % Al₂O₃ і не більше 15 % вуглецю. При вмісті вуглецю в межах 15 ÷ 20 % можливе отримання цегли марок М125 і М150. Якщо вміст Al₂O₃ складає менше 15 %, а вміст вуглецю знаходиться в межах 15 ÷ 20 %, то марка цегли не буде перевищувати М100. Якщо ж вміст вуглецю у відходах перевищує 20 %, то міцність виробів буде дуже низькою, що не виключає можливості використання цих відходів за умови додавання до них глини.

Відходи з відносно високим вмістом вуглецю (понад 10 %) доцільно застосовувати в технології пластичного формування, яка дає можливість одержувати вироби з підвищеною пустотністю 20 ÷ 30 % і більше, що полегшує вигорання вуглецю. Пластичний спосіб слід використовувати також за наявності в сировині карбонатних та інших шкідливих домішок, які вимагають більш тонкого подрібнення і ретельної переробки маси. При використанні порід з невисоким вмістом вуглецю (не більше 10 %), може бути прийнято напівсухе пресування, при якому порожнистість виробів становить до 13 % [33].

Відходи збагачення вугілля за технологічними властивостями зручні у

використанні в керамічних технологіях за рахунок дисперсності часток, вмісту глинистого компонента та подібного до глин мінерального складу. Головною перешкодою до їх широкого використання є значний вміст в них вугілля, що підвищує пористість керамічних виробів, а також підвищує ризик неконтрольованого випалу через виділення значної кількості додаткового тепла.

1.6. Високотемпературні фазові перетворення вуглевідходів. Особливості випалу матеріалів на їх основі

Хіміко-мінеральний склад вуглевідходів визначає їх термічну поведінку. При термообробці відходів відбуваються наступні типові процеси: дегідратація за температур $100 \div 250$ °С; окиснення та вигорання вуглецевих компонентів в температурному інтервалі $250 \div 550$ °С; руйнування кристалічних ґраток породоутворюючих мінералів, в тому числі й глинистих за температур $550 \div 700$ °С; спікання і остаточне формування структури і фазового складу продуктів випалу ($700 \div 1000$ °С) [34]. Слід зазначити, що органічна частина продовжує відокремлюватися від мінеральної до температур $600 \div 800$ °С. При вигоранні органіки з матеріалу спочатку видаляються вуглеводні, при цьому залишається тільки одна з чотирьох відомих форм вуглецю – графіт (коковий залишок). Означені дані були використані автором роботи [35] з метою спеціальної підготовки вуглевідходів при їх використанні в технології пористих заповнювачів бетонів.

Чисте вугілля, яке є обов'язковою складовою відходів збагачення, при їх нагріванні вигоряє за рахунок трьох різних процесів:

- 1) горіння газоподібних продуктів піролізу органічних речовин;
- 2) окиснення частини горючих речовин (летких і твердого кокового залишку) за рахунок кисню, який утворюється при відновленні оксидів феруму, що містилися у вихідній сировині, а за температур вище 800 °С – за рахунок відновлення водяних парів і вуглекислоти, що виділяються з матеріалу внаслідок термічного розкладу глинистих мінералів і карбонатів кальцію і

магнію;

3) вигорання коксового залишку палива, що є найбільш повільним процесом, тому він перебігає тільки в результаті дифузії кисню пічних газів всередину матеріалу.

Основним процесом, який супроводжує термообробку вуглевідходів, є видалення органічної складової за температур $250 \div 550$ °C. Але в цьому температурному інтервалі вуглець вигорає не повністю, а з утворенням коксового залишку, для видалення якого необхідна більш висока температура (≥ 800 °C). При великому вмісті палива у відходах саме тривалість вигорання коксового залишку визначає загальну тривалість випалу. Для кожного виду вихідної шихти, форми і розмірів напівфабрикату, ступеня його ущільнення при формуванні існує певна температурна область, в якій вуглець коксового залишку вигоряє з найбільшою швидкістю. Пояснюється це тим, що швидкість дифузії кисню всередині черепка і швидкість реакції горіння вуглецю з підвищенням температури зростає. Але потім при подальшому її підвищенні у зв'язку з появою в черепку рідкої фази його газопроникність зменшується, а отже, зменшується і швидкість дифузії газів, що призводить до збільшення тривалості вигорання коксового залишку. Саме з цієї причини температура, яка відповідає максимальній швидкості вигорання вуглецю, зазвичай нижча за оптимальну температуру випалу виробів [33].

В літературі наведено дані про особливості температурної обробки вуглевідходів, під час якої відбуваються процеси, характерні як для мінеральної, так і для органічної частини матеріалу. Аналіз цих процесів дозволив встановити температурні інтервали і послідовність перебігу реакцій, а також виділити границі характерних періодів випалу. Перший період відповідає температурному інтервалу $20 \div 300$ °C. В цей період втрата маси йде за рахунок видалення гігроскопічної вологи і окиснення деякої кількості сульфідної сірки. Другий період проходить в інтервалі температур $300 \div 600$ °C і характеризується початком горіння органічної речовини і деякою інтенсифікацією масовіддачі з виділенням $\text{CO}_2 \uparrow$ і $\text{SO}_2 \uparrow$. Третій період – період

перебігу процесів дегідратації глинистої речовини і горіння вуглецю – відповідає температурному інтервалу $600 \div 900$ °С. Цей період характеризується найбільш інтенсивною масовіддачею; в цей період починається також дисоціація карбонатів, йде окиснення сульфідів. Четвертий період ізотермічної витримки ($900 \div 1000$ °С) організують для окиснення залишків вугільної речовини. На початку цього періоду процес дегідратації практично припиняється, відбувається інтенсивне горіння вуглецю. До кінця цього періоду процес вигорання вуглецю сповільнюється, що зумовлено дифузією кисню в активну зону. У цей період триває дисоціація карбонатів і сульфатів, взаємодія вуглецю з іншими компонентами суміші. П'ятий період – період спікання матеріалу і надання йому необхідних фізико-механічних властивостей – характеризується незначною масовіддачею за рахунок процесів дисоціації, взаємодії карбонатів і сульфатів з іншими компонентами суміші [36 – 38].

Для отримання бездефектних виробів необхідно створити умови, які б виключали спучування матеріалу при його термообробці. Для цього різними дослідниками пропонується використовувати двостадійний режим випалу, який забезпечить безперешкодне вигорання органічної складової і подальше спікання матеріалу шляхом подовження періоду витримки в інтервалі температур, що відповідають окисленню вуглистої речовини. Це дозволить газам, що утворюються при вигоранні органіки, безперешкодно видалитися через пори ще неспеченого черепка, не руйнуючи його. На наступній стадії випалу при подальшому підвищенні температури до значень понад 900 °С відбуватиметься спікання матеріалу до необхідного рівня (залежно від вибраної температури випалу). Якщо при термообробці матеріалу не проводити його витримку при температурі окиснення вуглистої речовини, а швидко нагрівати матеріал до максимальної температури (вище 900 °С), то видалення газів з матеріалу, що знаходиться в піропластичному стані, супроводжуватиметься деформацією виробів через спучування матеріалу [39].

Ще однією особливістю процесу випалу є підтримання окисного середовища протягом усього циклу. Щодо режиму випалу, то зазвичай він є

багатоступеневим і, наприклад, для зразків з незначним вмістом летких сполук полягає у такому: підйом температури від початкової до оптимальної для вигорання вуглецю зі швидкістю $40 \div 60$ °C на годину; витримка за цієї температури протягом часу, необхідного для повного завершення процесу вигорання; підйом температури до максимальної з витримкою протягом двох годин; охолодження зразків протягом не менше восьми годин. При високому вмісті у відходах летких сполук швидкість підйому температури в області їх інтенсивного видалення ($180 \div 320$ °C) становить $30 \div 40$ °C на годину. Рекомендується регулювати тривалість випалу залежно від процентного вмісту вуглецю в сировині, враховуючи, що при вмісті вуглецю на рівні $4 \div 6$ % для отримання стабільно високої якості продукції тривалість випалу має становити ≈ 56 годин. Існує така рекомендація, що при більшому вмісті вуглецю в сировині на кожен відсоток вуглецю необхідно збільшувати тривалість випалу на $1 \div 1,5$ години. Окрім цього, враховуючи, що вміст вуглецю у відходах зазвичай у $4 \div 7$ разів перевищує необхідний рівень для випалу виробів, конструкція печі повинна передбачати можливість відбору надлишкового тепла із зони вигорання вуглецю [33].

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖЕНИХ ВУГЛЕВІДХОДІВ. МЕТОДИКИ ВИВЧЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Авторами цієї монографії при розробленні технологій кам'яно-керамічних, фасадних і щільноспечених будівельних виробів були досліджені відходи вугільної промисловості України, що утворюються при видобуванні та збагаченні кам'яного вугілля Донецько-Луганського та Львівсько-Волинського вугільних басейнів.

Для отримання кам'яно-керамічних і щільноспечених виробів досліджено вуглевідходи поточного виходу Чумаковської центральної збагачувальної фабрики (ЦЗФ) Донецької області і відходи поточного виходу шахти Нововолинської (Волинська обл). Відходи вуглевидобутку являють собою породи чорного-сірого та чорно-бурого кольорів з щільною сланцюватою текстурою і твердістю за шкалою Мооса на рівні 3 – 3,5 (рис. 2.1). Їх особливістю є відносно невисокий вміст органіки, що не перевищує 7 мас. %.



a



б

Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд відходів видобутку вугілля:

a – відходи поточного виходу Чумаковської ЦЗФ;

б – відходи поточного виходу шахти Нововолинської

При виборі відходів флотаційного збагачення вугілля як об'єкта досліджень для їх використання в технології фасадної кераміки автори орієнтувалися на найбільш розповсюджені в Україні марки вугілля, що підлягають збагаченню – антрацитове та пісне. Особливістю відходів флотації таких марок вугілля є надвисокий в них вміст органіки (до 45 мас. %), що є

небажаним при їх використанні як основної сировини в керамічній технології. В цьому напрямку досліджувалися відходи збагачення антрацитового вугілля центральної збагачувальної фабрики "Комендантська" (с. Фащівка Луганської області), а також відходи збагачення пісного вугілля Моспінського вуглезбагачувального підприємства Донецької області. Останні відходи утворилися після збагачення за схемою двох циклів флотації. Така технологія збагачення останнім часом набуває поширення на вуглезбагачувальних підприємствах України, оскільки вона дозволяє збільшити вихід концентрату. Обидва види відходів відібрані безпосередньо із шламонакопичувачів (рис. 2.2 і рис. 2.3).



Рисунок 2.2 – План збагачувальної фабрики ТОВ «Моспінське вуглезбагачувальне підприємство» (вид із супутника)



Рисунок 2.3 – План збагачувальної фабрики ЦЗФ «Комендантська» (вид із супутника)

Проби відходів являли собою підсушену масу темно-сірого кольору (рис. 2.4) і склалися з агломератів різної дисперсності та невеликої щільності, які легко руйнувалися при механічному навантаженні.



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд відходів флотаційного збагачення вугілля

a – моспінські відходи флотації пісного вугілля;

б – комендантські відходи флотації антрацитового вугілля

При проведенні експериментальних досліджень були використані стандартні і загальноприйняті методики аналізу керамічної сировини і матеріалів, а також стандартні методики визначення спеціальних властивостей відходів.

Для визначення *хімічного складу* відходів використовували методи хімічного аналізу відповідно до ГОСТ 21216-93 [40].

Дослідження вуглевідходів на предмет їхньої *радіаційної безпеки* проводилося з використанням гамма-спектрометричного аналізу на сцинтиляційному гамма-спектрометрі СЕГ-001 «АКПОС» згідно з ГОСТ 30108-94 [41]. Клас радіаційної безпеки вуглевідходів встановлювали за ДБН В.1.4-1.01-97 [42]. Результати гамма-спектрометричного дослідження показали, що до складу усіх дослідних відходів входять ^{40}K і представники радіоактивних сімейств ^{226}Ra , ^{232}Th . Відповідно до ефективної сумарної величини ($C_{\text{еф}}$) досліджені відходи відносяться до першого класу радіаційної безпеки ($C_{\text{еф}} \leq 370$ Бк/кг [43]) і можуть бути використані у будівництві без обмежень.

При вивченні речовинного складу вуглевідходів були використані

спеціальні методики для дослідження вуглецевих матеріалів. *Вміст вуглецю* у відходах визначали відповідно до ГОСТ 2408.1-95 за методикою, що передбачає спалювання порошку проби матеріалу в струмені кисню за температури 1250 °C [44].

Зольність вуглевідходів визначали згідно з ГОСТ 11022-95 способом їх термічної обробки з витримками при двох температурах (500 і 815 °C) з ізотермічними витримками 30 і 60 хвилин відповідно. Ці температурні ділянки відповідають процесам вигорання летких сполук і коксового залишку вуглецевого матеріалу, в результаті чого у продукті термообробки залишається мінеральна складова відходів [45]. Зольність у відсотках визначалася відношенням маси отриманого матеріалу до маси матеріалу у вихідному стані.

Вихід летких сполук з вуглевідходів визначали шляхом їх термічної обробки у закритій ємності за температури 900 °C протягом 7 хвилин. Це забезпечує видалення усіх летких сполук з матеріалу і утримує коксовий залишок за рахунок відсутності окислювального середовища [46]. Вихід летких сполук після термічної обробки відходів надалі обчислювали відношенням маси отриманої наважки до маси початкової наважки, вираженим у відсотках.

Мінеральний склад дослідної техногенної сировини визначався комплексним методом із залученням петрографічного, рентгенофазового і термічного аналізів з використанням відповідно поляризаційного мікроскопа МІ-2е, рентгенівського дифрактометра та синхронного термічного аналізатора STA 409 PC. Рентгенодифрактограми знімали на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням та нікелевим фільтром. Ідентифікація кристалічних фаз в матеріалах здійснювалась за допомогою картотеки ASTM (США) [47]. За допомогою рентгенофазового аналізу (РФА), а також оптичної мікроскопії (на полірованих шліфах) також визначався фазовий склад одержаних керамічних матеріалів.

Фізико-хімічні процеси, що відбуваються при термічній обробці вуглевідходів, досліджені методом термічного аналізу з використанням синхронного термічного аналізатора STA PC Luxx (Німеччина).

Дослідження кераміко-технологічних властивостей техногенних відходів проводили з використанням методів випробувань, визначених ГОСТ 21216-93 [40], а також з використанням відомих і поширених в технології силікатів нестандартизованих методик [48].

Гранулометричний склад сировини визначали за методом Б. І. Рутковського, за яким дисперсність сировини визначається за вмістом трьох фракцій: піщаної, глинистої, пилюватої.

Пластичність вуглевідходів визначали на приладі Васильєва після їх подрібнення і проходження крізь сито № 05. За даними щодо вологості матеріалу в стані нижньої границі текучості і стані границі розкочування визначали тип вуглевідходів за пластичністю згідно з класифікацією за ДСТУ Б В.2.7-60-97 [49], прийнятою для глинистої сировини.

Відношення вуглевідходів до сушіння вивчали за показниками їх лінійної та об'ємної повітряної усадки та коефіцієнта чутливості до сушіння. Чутливість до сушіння визначалася за методом З. А. Носової [48].

Текучість керамічних шлікерів визначалися з використанням віскозиметра Енглера за часом витікання 100 см^3 шлікеру крізь отвір діаметром 6 мм, який і характеризує його текучість. Віскозиметр Енглера застосовують також для визначення загуснення шлікерів. Показником загуснення є відношення часу витікання 100 см^3 шлікеру, витриманого в посудині віскозиметра в спокійному стані протягом 30 хв до часу витікання того ж шлікеру, витриманого в стані спокою протягом 30 с.

Вологість керамічних шлікерів визначалася ваговим методом за різницею маси вологого і сухого матеріалу, вираженою у відсотках.

Вогнева і загальна лінійна і об'ємна усадка зразків визначалася після їх випалу за заданих температур за зміною лінійних і об'ємних розмірів зразків, віднесених до початкового розміру зразка (сухого для вогневої усадки і свіжовідформованого для загальної усадки).

Спикливість вуглевідходів визначалася за температурою їх спікання і ступенем спікання за температурною залежністю водопоглинання і середньої

густини випалених зразків. *Водопоглинання* зразків визначалося за методом насичення відповідно до ДСТУ Б В.2.7-42-97 [50] за різницею між масою вологого і насиченого зразків. *Середня густина* зразків визначалася цим же стандартом шляхом ділення маси сухого зразка на його об'єм. *Відкрита пористість* зразків обчислювалася як добуток середньої густини зразка та його водопоглинання.

Межа міцності при стиску керамічних зразків визначалася згідно з ГОСТ 8462-85 [51], *межа міцності при згині* – відповідно до стандарту, який регламентує випробовування для плиток [52].

Морозостійкість керамічних зразків оцінювалася як прямим методом об'ємного заморожування за стандартною методикою згідно з ДСТУ Б В.2.7-42-97 [50], так і непрямим методом за коефіцієнтом структурності, який собою відношення водопоглинання зразка, визначеного методом насичення, до водопоглинання того ж зразка, визначеного методом кип'ятіння. Матеріал вважається морозостійким, якщо коефіцієнт його структурності становить більше 0,85 [53].

Фазовий склад керамічних матеріалів визначався методами рентгенофазового аналізу та оптичної мікроскопії з використанням відповідно дифрактометра ДРОН-3М і поляризаційного мікроскопа МІ-2е. Мікроструктура керамічних зразків досліджувалася за допомогою електронного мікроскопа REMMA 101А.

При проведенні досліджень були використані такі методи факторного планування експерименту, як повний факторний експеримент та симплекс-решітчасте планування. Для отримання аналітичних залежностей властивостей зразків від факторів був застосований регресійний аналіз.

ГЛАВА 3. ФІЗМКО-ХІМІЧНІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕВІДХОДІВ

3.1 Дослідження властивостей відходів вуглевидобування

Використання відходів в керамічній технології передбачає дослідження їх властивостей як керамічної сировини. Надзвичайно важливим при визначенні можливості використання техногенної сировини як основи при виготовленні керамічних матеріалів широкого вжитку є вивчення її радіаційних властивостей, оскільки така сировина використовується при виготовленні виробів, які повсякденно оточують людину. Вивчення радіаційних властивостей дослідних вуглевідходів проводилось методом гамма-спектрометричного аналізу. Результати таких досліджень наведено в табл. 3.1, з якої виходить, що дослідні вуглевідходи за рівнем радіаційної безпеки відносяться до 1 класу (оскільки $C_{\text{еф}} \leq 370$ Бк/кг) і можуть використовуватись у виробництві без обмежень.

Таблиця 3.1 – Результати гамма-спектрометричного аналізу зразків відходів вуглевидобування

| Зразок відходів | $C_{\text{еф}}$, Бк/кг | C_i , Бк/кг | | |
|---|-------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| | | ^{40}K | ^{226}Ra | ^{232}Th |
| Відходи поточного виходу Чумаковської ЦЗФ | 188,36 | 559 | 68,4 | 55,3 |
| Відходи поточного виходу Нововолинської шахти | 204,00 | 748,0 | 63,0 | 58,0 |

Результати хімічного аналізу вуглевідходів показані в табл. 3.2. Як видно з наведеної таблиці за вмістом Al_2O_3 обидві проби відходів відповідають напівкислій сировині. Вони характеризуються високим вмістом Fe_2O_3 , а чумаковські характеризуються ще і наявністю сірки. Однак сумарний вміст сірки у перерахунку на SO_3 не перевищує 3 %, що згідно з ДСТУ Б В.2.7-9-94 [54] дозволяє використовувати ці відходи як керамічну сировину.

Таблиця 3.2 – Хімічний склад вуглевідходів вуглевидобування

| Відходи | Масова доля компонента, % | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|-----------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | в.п.п |
| Чумаковської ЦЗФ | 56,5 | 20,6 | 6,6 | 0,3 | 1,8 | 1,0 | 1,9 | 1,2 | 10,1 |
| На прожарену речовину | 62,9 | 23,0 | 7,3 | 0,3 | 2,0 | 1,1 | 2,1 | 1,3 | - |
| Нововолинської шахти | 51,2 | 21,2 | 3,6 | 3,9 | 0,6 | 1,1 | 4,0 | - | 14,4 |
| На прожарену речовину | 59,8 | 24,8 | 4,2 | 4,6 | 0,7 | 1,3 | 4,6 | - | - |

Для попередньої оцінки придатності досліджуваних техногенних матеріалів в керамічних технологіях їх хімічний склад був перерахований на число молів і нанесений у вигляді точок на діаграму А. І. Августініка, яка традиційно використовується для визначення напрямків промислового застосування глинистої сировини (рис.3.1).

$\frac{Al_2O_3 \text{ (моль)}}{SiO_2 \text{ (моль)}}$

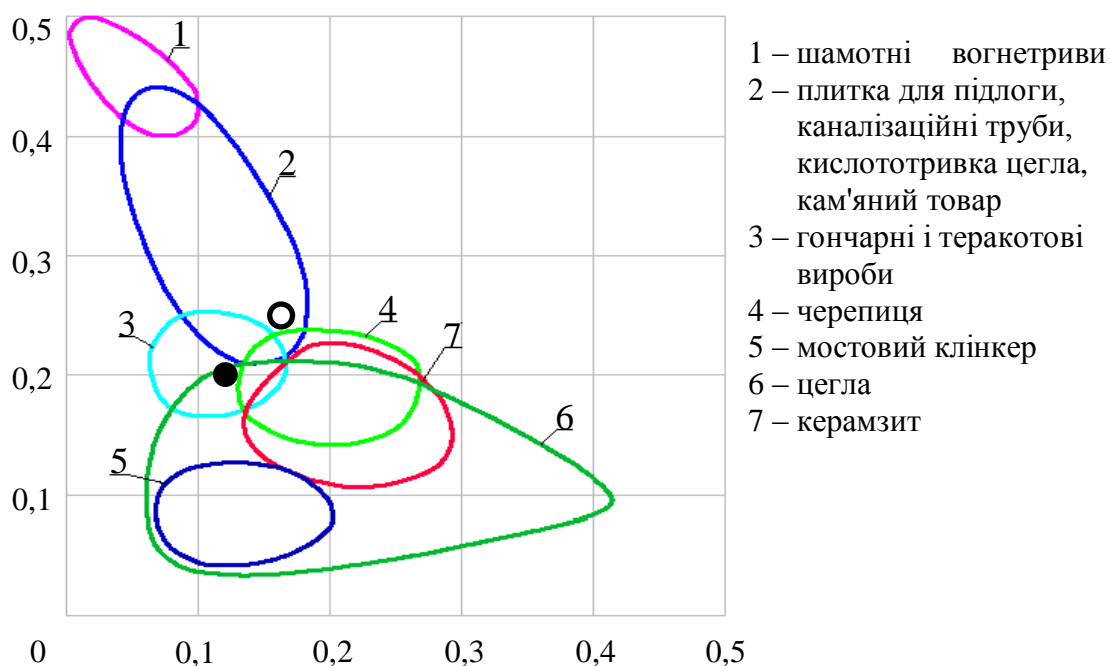


Рисунок 3.1 – Области існування фігуративних точок вуглевідходів на діаграмі А.І.Августиніка:

● – чумаковські відходи; ○ – нововолинські відходи

Дослідження мінерального складу відходів, проведені методом рентгенофазового аналізу, показали, що основними породоутворюючими компонентами вуглевідходів є глинисті мінерали – гідрослюда та каолінит. Неглиниста частина представлена польовошпатовими мінералами (альбітом і мікрокліном), а також домішковою кількістю карбонатних мінералів (сидериту, доломіту, кальциту), вміст яких у складі відходів Нововолинської шахти є дещо більшим.

Фізико-хімічні процеси, що супроводжують термічну обробку відходів вуглевидобування, вивчені методом термічного аналізу. Характеристика термічних ефектів, що спостерігаються при термічній обробці вуглевідходів, представлена в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Характеристика термічних ефектів за результатами термічного аналізу

| Температури (°C), що відповідають максимумам теплових ефектів на термограмах вуглевідходів | | | |
|--|---------------|-----------------------|---------------|
| ендотермічні ефекти | | екзотермічні ефекти | |
| чумаковські | нововолинські | чумаковські | нововолинські |
| 130, 200, 570 | 145, 585 | 380, 500, 640, 700 | 400, 710, 810 |

Низькотемпературні ендотермічні ефекти, які реєструються на термограмах в інтервалі температур 100 ÷ 220 °C, відповідають видаленню вільної вологи, високотемпературні ендотермічні ефекти в інтервалі 570 ÷ 615 °C – виділенню конституційної води й руйнуванню кристалічної решітки гідрослюд. Екзотермічні ефекти в температурному інтервалі 250 ÷ 550 °C характеризують окислювання (вигоряння) вуглистої речовини. Екзотермічні ефекти в інтервалі температур 640 ÷ 820 °C описані у літературі як другий екзоефект, властивий пісним вугіллям Донбасу, що містять фюзиніт [55]. Результати термічного аналізу вказують на те, що основним процесом, який

супроводжує термічну обробку дослідних матеріалів, є видалення органічної складової в інтервалі температур 250÷550 °С, що супроводжується суттєвим зменшенням ваги зразків.

Вміст вуглецю у складі вуглевідходів визначався за стандартною методикою шляхом спалювання проби в струмені кисню за температури 1250 °С. Встановлено, що кількість вуглистої частини у складі відходів становить: у відходах поточного виходу Чумаковської ЦЗФ – 3,2 %, а у відходах поточного виходу Нововолинської шахти – 6,4 %.

Важливим технологічним показником відходів є їх подрібнюваність, яка напряму залежить від твердості матеріалів. Визначення твердості за методикою Мооса показало, що дослідні матеріали характеризуються такими показниками: чумаковські – 3,5 ÷ 4,0; нововолинські – 4,0 ÷ 4,5. Твердість є ізотропною властивістю (уздовж і поперек текстури матеріалу показники твердості відрізняються на 1 ÷ 1,5 одиниці). Подрібнення кам'яноподібних відходів вуглевидобування проводили в кульових млинах. Помел здійснювали сухим способом протягом 12 годин. Ступінь подрібнення оцінювали залишком на ситі № 0063, який після помелу матеріалів склав 1,25 % для обох проб відходів. В цілому можна сказати, що подрібнення дослідних матеріалів не є проблемним.

В ряду кераміко-технологічних властивостей вуглевідходів, визначених відповідно до методик, зазначених у ГОСТ 21216.0–93 [40], вивчені їх пластичні, сушильні і випалювальні властивості. За пластичністю відходи належать до групи помірно пластичної сировини (числа пластичності проб: чумаковська – 9,9, нововолинська – 10,2). Отримані дані свідчать про те, що наданий матеріалам ступінь подрібнення є достатнім для подальшого їх використання в тонкокерамічній технології з метою одержання кам'яно-керамічних виробів на основі вуглевідходів.

Чутливість матеріалів до сушіння визначалася за методом З. А. Носової. В результаті досліджень встановлено показники коефіцієнта чутливості проб, які знаходяться в інтервалі 0,33 ÷ 0,73, що дозволяє віднести ці дослідні

вуглевиходи до малочутливої до сушіння керамічної сировини.

Дослідження повітряної усадки показало, що при сушінні зразків з обох відходів з вологістю 20 % вона не перевищує 1,65 %. Це свідчить про можливість використання для формування матеріалів як напівсухого пресування, так і методів екструзії та шлікерного лиття.

Випалювальні властивості визначалися на зразках, виготовлених пластичним способом з маси вологістю 20 % та випалених в муфельній печі в інтервалі температур від 950 до 1100 °С з кроком 50 °С. Випалені за різних температур зразки досліджувались з метою визначення вогневої й загальної усадки, а також характеристик спікання. В табл. 3.4. наведено результати дослідження водопоглинання і межі міцності при стиску випалених зразків з відходів вуглевидобування.

Таблиця 3.4 – Властивості продуктів випалу відходів вуглевидобутку

| Температура випалу, °С | Показники властивостей для відходів | | | |
|------------------------|-------------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------|
| | водопоглинання, % | | межа міцності при стиску, МПа | |
| | чумаковські | нововолинські | чумаковські | нововолинські |
| 950 | 10,8 | 17,1 | 44,4 | 16,0 |
| 1000 | 10,5 | 16,8 | 73,7 | 17,2 |
| 1050 | спучування | 12,6 | спучування | 20,5 |
| 1100 | | 9,1 | | 36,0 |
| 1150 | | 2,8 | | 38,5 |

Аналіз отриманих даних показав, що з підвищенням температури випалу водопоглинання продуктів випалу обох відходів зменшується внаслідок їх спікання. При цьому мінімальне водопоглинання 2,8 % має зразок нововолинських відходів, при випалі якого в інтервалі температур 950 ÷ 1150 °С не спостерігається високотемпературна деформація. Для зразків з чумаковських відходів спостерігається спучування, викликане швидким спіканням матеріалу ззовні ще до повного вигорання вуглистого залишку.

Максимальною міцністю при стиску 73,7 МПа характеризуються зразки,

отримані на основі чумаковських відходів. Це свідчить про їх переваги при можливому використанні як основної сировини для виготовлення, наприклад, мостового клінкеру. В той же час при підвищенні температури випалу до значень понад 1000 °С спостерігається перевипал зразків, який виявляється в їх деформації в результаті спучування. Розроблення технологічних режимів випалу, які б усунули спучування, дозволить отримати бездефектні високоміцні вироби на основі цих відходів.

Узагальнена характеристика кераміко-технологічних властивостей дослідних вуглевідходів наведена в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Кераміко-технологічні властивості відходів вуглевидобування

| Властивості матеріалів | Чумаковські відходи | Нововолинські відходи |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Число пластичності | 9,9 | 10,2 |
| Коефіцієнт чутливості до сушіння | 0,37 | 0,45 |
| Повітряна усадка, % | 0,5 | 1,2 |
| Вогнетривкість (розрахункова), °С | 1367 | 1348 |
| Загальна усадка, % | 5,3 | 1,04 |
| Температура початку спікання, °С | 950 | 980 |
| Температура повного спікання, °С | 1100 | 1100 |
| Інтервал спікання, °С | 100 | 75 |

Таким чином, проведені дослідження дозволили констатувати, що дослідні відходи вуглевидобування є придатними для використання як основної сировини при виготовленні як грубозернистих, так і тонкозернистих кам'яно-керамічних виробів, лише за умови прийняття необхідних технологічних рішень: правильного підбору режиму випалу, який забезпечує отримання

бездефектних виробів; інтенсифікації низькотемпературного окиснення вуглецю тощо.

Для подальшого використання вуглевідходів як основної речовини при виготовленні кам'яно-керамічних виробів різного функціонального призначення за шлікерною технологією необхідним є дослідження їх реолого-технологічних властивостей та відпрацювання технологічних параметрів термічної обробки.

3.2 Дослідження властивостей відходів вуглезбагачення

Дослідження відходів вуглезбагачення на предмет їхньої радіаційної безпеки проводився з використанням гамма-спектрометричного аналізу на сцинтиляційному гамма-спектрометрі СЕГ-001 «АКПОС» (див розділ 2). Результати гамма-спектрометричного дослідження наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Результати гамма-спектрометричного аналізу зразків відходів флотації вугілля

| Зразок відходів | $C_{\text{эф.}}$, Бк/кг | C_i , Бк/кг (вклад, %) | | |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| | | ^{40}K | ^{226}Ra | ^{232}Th |
| Моспінські відходи | $191 \pm 24,9$ | 644 (84,2) | 72,2 (9,4) | 48,6 (6,3) |
| Комендантські відходи | $117 \pm 21,3$ | 454 (86,6) | 45,4 (8,7) | 24,8 (4,7) |

За значеннями ефективна сумарна питомої активності дослідні відходи відносяться до 1 класу радіаційної безпеки ($C_{\text{эф.}} \leq 370$ Бк/кг), що дає змогу використовувати їх у будівництві без обмежень.

За результатами хімічного аналізу відходів вуглезбагачення, які наведені у табл. 3.7, можна зробити висновок, що за вмістом Al_2O_3 моспінські відходи відповідають напівкислій сировині, а комендантські – основній. Обидва відходи характеризуються високим вмістом Fe_2O_3 , що надає продуктам їх випалу червонобрунатного кольору. Відходи містять сірку, що може спричинити

Таблиця 3.7 – Хімічний склад відходів вуглезбагачення

| Відходи | Вміст оксидів, мас.% | | | | | | | | |
|-----------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|-----------------|--------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | в.п.п. |
| Моспінські | 43,5 | 15,3 | 5,5 | 0,7 | 1,9 | 0,7 | 2,2 | 0,5 | 29,7 |
| На прожарену речовину | 61,9 | 21,8 | 7,8 | 1 | 2,7 | 1 | 3,1 | 0,7 | - |
| Комендантські | 23,5 | 14,3 | 5,1 | 0,2 | 1,7 | 0,2 | 2,2 | 0,6 | 52,2 |
| На прожарену речовину | 49,2 | 29,9 | 10,7 | 0,4 | 3,6 | 0,4 | 4,6 | 1,2 | - |

утворення виплавки на поверхні зразків, якщо ця сірка зв'язана у сульфіді. Важливо те, що у перерахунку на SO₃ сума сполук сірки у відходах не перевищує 3 %. Це відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-9-94 [54], згідно з якими такі відходи можуть використовуватися як основна сировина в керамічних технологіях. Звертають а себе увагу високі значення втрат при прожарюванні, які непрямо вказують на високий вміст у відходах вуглецю, а також на те, що продукти їх випалу будуть мати підвищену пористість.

Попередня оцінка придатності вуглевідходів для керамічних технологій з використанням діаграми А. І. Августініка показала можливість їх використання як в технології виробів з пористим черепком, так і в технології щільноспеченої кераміки (плитки для підлоги, каналізаційні труби, кислототриви) (рис. 3.2). Комендантські відходи з більшими втратами при прожарюванні за діаграмою Августініка придатні для використання у виробництві кераміки із щільноспеченим черепком. Це знаходиться в протиріччі з кількістю вигоряючих компонентів у складі цих відходів, яка є досить високою. Якщо припустити, що втрати при прожарюванні дослідних відходів складаються в основному з вуглецю, який при правильній організації випалу буде вигорати, то за формування матеріалу, а отже, і за його подальше застосування мають відповідати інші компоненти сировини. Виходячи з цього, наносити на діаграму Августініка вірніше було б точку, яка характеризує безугарний склад відходів. Виходячи з положення точок безугарного складу, видно, що комендантські відходи не можуть бути використані в чистому вигляді в жодній з керамічних технологій.

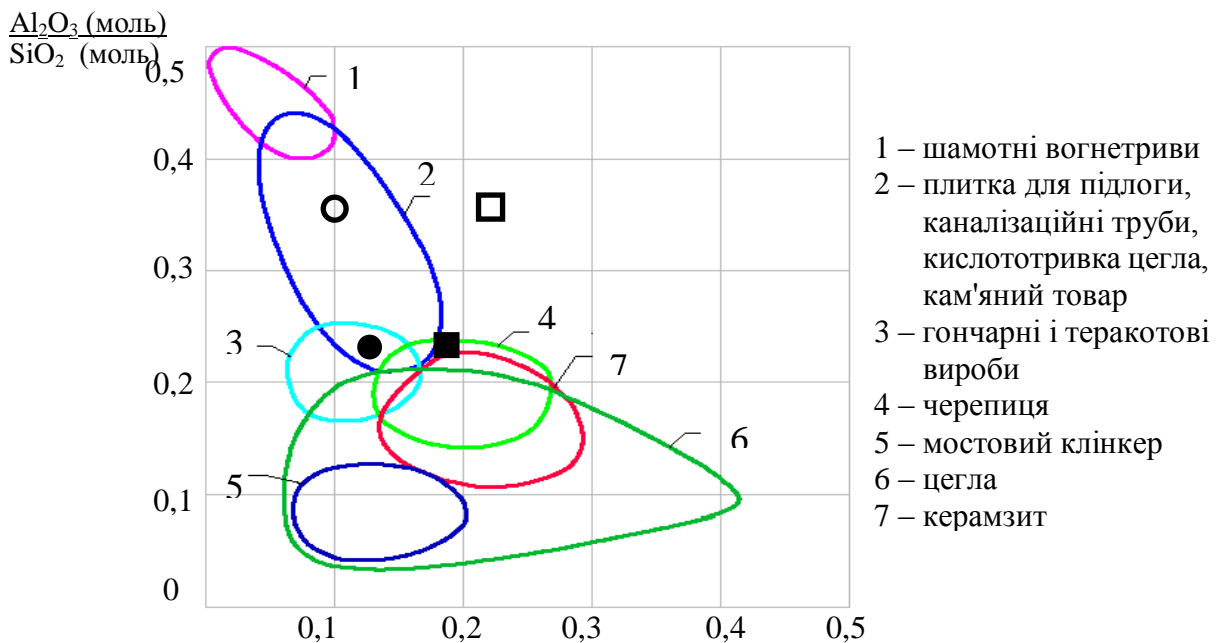


Рисунок 3.2 – Области промислового використання глини залежно від їх хімічного складу за А. І. Августініком:

- – моспінські відходи; ■ – моспінські на прожарену речовину;
- – комендантські відходи; □ – комендантські на прожарену речовину

Хімічний склад моспінських відходів в такому разі зміщується в область сировини, придатної для отримання черепиці, однак при цьому вона віддаляється від областей, придатних для отримання фасадної кераміки (області 5 і 6). Вочевидь, що для переведення складу дослідних техногенних матеріалів у ці області необхідно здійснити підшихтовку відходів кислою глинистою сировиною з низьким вмістом Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO і CaO .

Безпосередні дослідження вмісту вуглецю у відходах (ГОСТ 2408.1-95 [44]) показали, що вміст вуглецю є високим для моспінських відходів (23,6 %) і дуже високим для комендантських (44,4 %). Додатково для уточнення вмісту органічної складової у відходах визначено їх зольність та вихід летких сполук за методиками, наведеними у розділі 2 (табл. 3.8). Встановлено, що зольність моспінських і комендантських відходів становить відповідно 71 і 50 %, вихід летких сполук – 17 і 15,5 %. В даному випадку такі спеціальні характеристики відходів є показовими з тієї точки зору, що вони непрямо відображають марку,

Таблиця 3.8 – Елементний та технічний склад відходів вуглезбагачення

| Технічний склад | Моспінські відходи | Комендантські відходи |
|--------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Вуглець, С | 23,6 | 44,4 |
| Водень, Н | 2,4 | 2,5 |
| Кисень, О | 2,7 | 2,6 |
| Сірка, S | 0,3 | 0,5 |
| Зола, А | 71,0 | 50,0 |
| Вихід летких сполук, V^{daf} | 17,0 | 15,5 |

а точніше ступінь метаморфізму вугілля, яке підлягало збагаченню. Моспінські відходи були отримані після збагачення дещо відмінного за структурою пісного вугілля, а тому в їх складі міститься більше летких сполук V^{daf} . Такі відмінності відходів і значна розбіжність вмісту органічного матеріалу в їх складі є корисними для дослідження, тому що таким чином воно охоплює досить широкі межі вмісту різного за ступенем метаморфізму вуглецю, що має важливе науково-практичне значення.

Петрографічний аналіз відходів показав, що основна маса проб матеріалів представлена чорними непрозорими часточками розміром менше 2 мкм і зернами розміром до 150 ÷ 200 мкм. У пробі розрізняються зерна кварцу розміром до 100 ÷ 150 мкм, агрегати і зерна карбонатів, голки та луски гідрослюди, акцесорні мінерали (циркон, турмалін). Кількісного співвідношення мінералів петрографічним аналізом отримати не вдалося через те, що чорні пилюваті (< 2 мкм) часточки густо обліплюють всі інші зерна проби, що ускладнює дослідження.

Для більш точного визначення мінерального складу відходів був проведений їх рентгенофазовий аналіз, результати якого наведені на рис. 3.3. З використанням знятих апаратурно дифрактограм розрахунковим шляхом було отримано дані про приблизний кількісний вміст мінералів у відходах, які наведені в табл. 3.9. Кількість того чи іншого мінералу визначалася як процентне відношення інтегральної інтенсивності дифракційних піків

За даними рентгенофазового аналізу, в зольній частині відходів ідентифіковані такі глинисті мінерали, як гідрослюда, хлорит та каолінит (у пробі комендантських відходів каолінит міститься у малій кількості). Неглиниста частина представлена кварцом для обох відходів, а також гіпсом та анкеритом для комендантських. Склад глинистої частини відходів дозволяє віднести їх до полімінеральної сировини хлорито-гідрослюдистого (моспінські) та гідрослюдисто-хлоритового (комендантські) типу з домішками каолініту, що дозволяє припустити їх непогані пластичні властивості і здатність спікатися до невисоких значень водопоглинання за умови попереднього видалення органічного компонента.

Процеси вигорання органічної складової вуглевідходів досліджувалися методом термічного аналізу, що включав термогравіметричний (ТГА) і диференційно-термічний аналізи (ДТА). На рис. 3.4 наведено термограми досліджуваних матеріалів. З цих термограм видно, що відходи втрачають масу, починаючи приблизно з 50 °С, що пов'язано з видаленням гігроскопічної вологи. Інтенсивні втрати маси починаються при 330 °С у моспінських відходах і при 515 °С у комендантських. Характер кривих ДТА обох відходів подібний, на них присутні два виражені екзотермічні піки, які відрізняються інтенсивністю процесів і температурними максимумами їх перебігу. До того ж, як видно з диференційних кривих втрат маси ДТГ, екзотермічні процеси відрізняються швидкістю перебігу, що пов'язано з різним вмістом і складом органічного компонента відходів. Як передбачає природна основа різних марок вугілля, з яких утворені дослідні техногенні матеріали, моспінські відходи збагачення пісного вугілля містять більше летких сполук, а тому екзотермічний процес їх вигорання відбувається за менших температур (300 ÷ 500 °С), ніж це спостерігається для комендантських відходів збагачення антрациту (480 ÷ 700 °С).

При нагріванні обох відходів реєструють по два характерних екзотермічних піки, перші з яких, як вже відмічалось, відносяться до вигорання летких сполук, зокрема вуглеводнів. Для моспінських відходів початок цього процесу припадає на температуру 300 °С. Швидкість втрати маси відходів

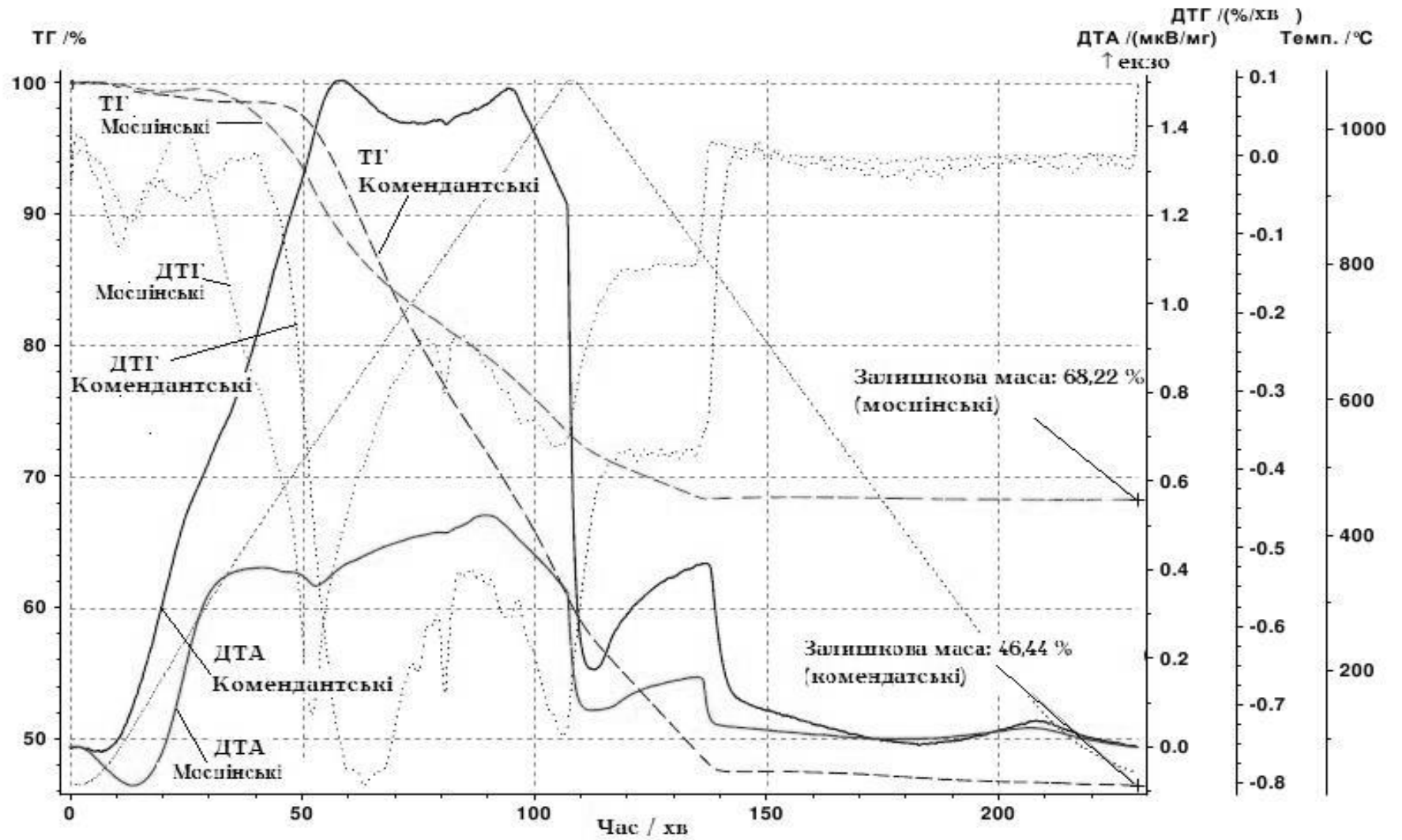


Рисунок 3.4 – Результати термічного аналізу відходів вуглезбагачення

поступово зростає і сягає максимуму (0,7 % за хвилину) за температури 520 °С (втрати маси 9 %). При нагріванні комендантських відходів до 485 °С втрати маси становлять лише 2 %, причому цей процес відбувається з дуже малою, практично нульовою швидкістю. В інтервалі температур 485 ÷ 750 °С зі зростаючою швидкістю відбувається вигорання летких сполук, що супроводжується втратами маси на рівні 18 %. Цьому процесу відповідає екзотермічний пік на термограмі, який реєструється при 580 °С. Максимальна швидкість процесу вигорання летких сполук у комендантських відходах спостерігається в інтервалі температур 580 ÷ 620 °С.

Подальше підвищення температури нагрівання обох проб дозволило зареєструвати наступні виражені екзотермічні піки на термограмах (900 °С для мос-пінських і 950 °С для комендантських), які відповідають стадії окиснення вуглецю коксового залишку. Швидкості цього процесу порівняно високі і сягають максимуму при 1050 °С з відповідними втратами маси відходів 16 і 20 %. При цьому відходи втрачають масу навіть після припинення їх нагрівання, що може пояснюватись продовженням перебігу реакції окиснення вуглецю за рахунок тепла, що виділилося під час перебігу цих реакцій при нагріванні матеріалу. Це видно з кривих ДТА і ТГ на термограмах відходів на ділянках їх охолодження. Втрати маси при охолодженні відходів становлять 6 і 16 % для моспінських і комендантських матеріалів відповідно. Цей процес іде з різними швидкостями (в середньому 0,15 %/хв і 0,37 %/хв) до температури \approx 800 °С. Найбільшу інтенсивність процесу окиснення вуглецю коксового залишку при охолодженні мають менш зольні комендантські відходи. Залишкова маса проб моспінських і комендантських відходів після охолодження становить близько 68 і 46 %, що відповідає втраті маси 32 % і 54 % відповідно. Термічні ефекти, пов'язані з видаленням конституційної води з глинистих мінералів відходів, не реєструються, тому що їх перекривають екзотермічні ефекти вигорання органіки.

Отже, результати термічного аналізу відходів флотаційного збагачення

пісного та антрацитового вугілля показали, що основним процесом, що відбувається при їх нагріванні, є видалення органічного компонента. Цей процес перебігає у два етапи: перший – умовно низькотемпературний етап – пов'язаний з видаленням летких горючих речовин і частково вуглецю залишкового вугілля; другий – високотемпературний – з вигоранням вуглецю коксового залишку. Другий етап вигорання органіки відрізняється значно більшою тривалістю і перебігає навіть при охолодженні відходів. Кількісні показники процесу вигорання органіки з відходів свідчать про те, що зольна частина моспінських і комендантських відходів становить відповідно 68 і 46 % при їх втратах при прожарюванні 32 і 54 %. Ці показники дещо відрізняються від втрат при прожарюванні, наведених у табл. 3.7, а також показників технічного складу відходів, наведених в табл. 3.8. Втрати при прожарюванні, встановлені термічним аналізом відходів, є більшими, ніж вміст органіки, але, враховуючи, що вони вміщують також втрати, пов'язані з видаленням гігроскопічної вологи, розкладанням глинистої речовини, гіпсу та анкериту, видалення інших газоподібних продуктів (наприклад, сірчаного ангідриду), вони і мають бути більшими. Зважаючи на це, результати визначення вмісту зольної та органічної частин відходів вуглезбагачення можна вважати цілком узгодженими між собою.

Таким чином, за результатами вивчення хімічного, мінерального і речовинного складу відходів флотації вугілля можна стверджувати, що з точки зору керамічної сировини вони характеризуються невисокою зольністю і, навпаки, високим вмістом органічного компонента. Зольна частина відходів представлена глинистою речовиною з переважним вмістом в ній гідрослюди і хлориту і домішками кварцу, анкериту і гіпсу. За хімічним складом зольна частина відходів відповідає глинистій сировині напівкислого і основного типу з високим вмістом Fe_2O_3 . Обидва дослідні відходи є багатовуглецевими (23,6 і 44,4 % вуглецю відповідно для моспінських і комендантських). Очевидно, що для максимально повного вигорання органіки при випалі матеріалів на основі цих відходів необхідно буде суттєво

збільшувати тривалість випалу та робити його ступеневим, що недоцільно з точки зору енергозбереження. Усе це робить неможливим використання багатовуглецевих відходів в технології фасадної кераміки без розроблення спеціальних технологічних прийомів для мінімізації в них органіки.

В ряду основних фізичних і довивпалювальних властивостей відходів, які мають технологічне значення, були визначені такі: гранулометричний склад, вміст крупнозернистих включень, подрібнюваність, пластичність і відношення до сушіння.

Гранулометричний склад визначався за методом Рутковського [48], відповідно до якого частки матеріалу поділяють на три основні фракції: глинисті (менше 0,005 мм), пилюваті (0,005 ÷ 0,05 мм) і піщані (0,05 ÷ 0,5 мм). Слід зауважити, що при випробовуванні на поверхні води утворювалася плівка, яка складалася з частинок органічного походження (вугільного пилю, торф'яних залишків або ін.) Наявність цієї тонкої і легкої фракції, яка повільно осідала, ускладнювало визначення кількості піщаної фракції. Результати визначення гранулометричного складу наведені в табл. 3.10. З даних гранулометричного аналізу, хоча і приблизного, видно, що відходи після їхнього розпуску у воді є досить дисперсними.

Таблиця 3.10 – Гранулометричний склад відходів

| Найменування фракції | Вміст фракції у відходах, % | |
|----------------------|-----------------------------|------------------|
| | у моспінських | у комендантських |
| Глиниста | 18,1 | 22,7 |
| Пилювата | 61,9 | 42,2 |
| Піщана | 20 | 35,1 |

За результатами визначення вмісту крупнозернистих включень у відходах, наведених у табл. 3.11 (літерами М і К позначені моспінські і комендантські відходи), можна зробити висновок, що ця сировина відноситься до матеріалів з дуже високим вмістом крупнозернистих

Таблиця 3.11 – Вміст крупнозернистих включень у відходах

| Сумарний вміст крупнозернистих включень у відходах М / К, % | Залишки на ситах для відходів М / К, % | |
|---|--|-------------|
| | 71,8 / 54,8 | сито № 05 |
| сито № 1 | | 13,5 / 8,9 |
| сито № 2 | | 9,2 / 5,8 |
| сито № 3 | | 17,9 / 12,0 |
| сито № 5 | | 26,7 / 25,6 |

включень і потребує або просіювання, або подрібнення. У той же час просіювання відходів у вихідному стані крізь тонку сітку № 05 (за даними авторів робіт [31, 56] необхідне для ефективного вигорання вуглецю при випалі) є недоцільним, оскільки вихід тонкої фракції є недостатнім. З даних табл. 3.11 видно, що для комендантських відходів вихід фракції < 0,5 мм становить 45,2 %, а для моспінських – лише 28,2 %. Звідси видно, що відходи потребують попереднього подрібнення.

Дослідження подрібнюваності відходів здійснювали шляхом їх сухого помелу протягом однієї години у кульових млинах з наступним кількісним аналізом залишків на різних ситах. Попередньо матеріали просіювалися крізь сито № 10. Матеріал і порцелянові кулі завантажували в млин у співвідношенні 1 : 3. Отриманий продукт розсіювали (табл. 3.12).

Таблиця 3.12 – Результати розсіву відходів після помелу

| Номер сита | 10 | 5 | 3 | 2 | 1 | 05 | 02 | 01 | 0056 |
|---------------------------------|------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|------|
| Моспінські відходи | | | | | | | | | |
| Залишок на ситі до помелу, % | 11,4 | 26,7 | 17,9 | 9,2 | 13,5 | 4,5 | 5,3 | 1,4 | 5,6 |
| Залишок на ситі після помелу, % | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,9 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 90,9 |
| Комендантські відходи | | | | | | | | | |
| Залишок на ситі до помелу, % | 19,1 | 25,6 | 12,1 | 5,8 | 8,9 | 2,5 | 6,6 | 4,4 | 11,8 |
| Залишок на ситі після помелу, % | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 88,0 |

З табл. 3.12 видно, що однієї години помелу цілком достатньо для отримання тонких порошоків з переважним вмістом часточок розміром менше 0,1 мм – більше 90 % для моспінських відходів і 88 % для комендантських. Така гарна подрібнюваність відходів вказує на недоцільність використання шарових млинів (достатньо вальців тонкого помелу).

Пластичність вуглевідходів визначалася після їх подрібнення до повного проходження крізь сито № 05. Характеристики пластичності наведені в табл. 3.13.

Таблиця 3.13 – Характеристика пластичності відходів

| Відходи | Абсолютна вологість маси в стані граничних меж, % | | Число пластичності | Група за числом пластичності |
|---------------|---|----------------------|--------------------|------------------------------|
| | нижня границя текучості | границя розкочування | | |
| Моспінські | 31,8 | 18,1 | 13,7 | помірно пластичний матеріал |
| Комендантські | 28,6 | 16,3 | 12,3 | |

Отримані дані свідчать про те, що відходи є досить пластичною сировиною і при тонкому подрібненні можуть використовуватися навіть в технології пластичного формування виробів. У той же час слід мати на увазі, що встановлена пластичність є псевдопластичністю, тому що на цю характеристику чинить вплив велика кількість високодисперсної вугільної складової відходів (керогену).

Сушильні властивості відходів вуглезбагачення оцінювали через їх повітряну усадку та коефіцієнт чутливості до сушіння, який визначався за методом З. А. Носової. Відповідно до цього методу чутливість до сушіння визначається відношенням величини об'ємної усадки до об'єму вільних пор висушеного зразка. Коефіцієнт, який оцінює це відношення, для моспінських відходів і комендантських становив 0,28 і 0,26 відповідно, що згідно з існуючою класифікацією характеризує відходи як малочутливу до сушіння сировину. Лінійна повітряна усадка відходів характеризується як середня і

становить 4,5 і 4,9 % для моспінських і комендантських відходів відповідно.

Випалювальні властивості (вогнева і загальна усадка, характеристики спікання) визначалися на випалених зразках, виготовлених пластичним способом. Випал проводили в муфельній електричній печі в інтервалі температур 900 ÷ 1100 °С через кожні 50 °С. Загальна тривалість випалу становила 6 ÷ 9 год з нагріванням протягом 5 ÷ 8 годин та ізотермічною витримкою протягом 1 год (охолодження було довільним). Проведені дослідження дозволили отримати уявлення про поведінку досліджуваних відходів при випалі. Встановлено, що за температури випалу 1050 °С спостерігаються ознаки перепалу зразків, отриманих з комендантських відходів, які виявляються в помітному потемнінні їх поверхні. Для моспінських відходів температура перепалу становить 1100 °С.

У ході досліджень випалювальних властивостей керамічної сировини обов'язковим етапом є визначення водопоглинання зразків, тому що саме цей показник характеризує ступінь спікання матеріалу. На даному етапі водопоглинання визначалося комплексним методом (методом вакуумування), який дозволяє одночасно визначати водопоглинання, відкриту пористість та уявну густину зразків. Результати визначення цих властивостей для зразків без ознак перепалу наведені в табл. 3.14.

Таблиця 3.14 – Властивості продуктів випалу відходів

| Температура випалу, °С | Показники властивостей для відходів | | | | | |
|------------------------------|-------------------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| | водопоглинання, % | | уявна густина, кг/м ³ | | відкрита пористість, % | |
| | моспінські | комендант- ські | моспінські | комендант- ські | моспінські | комендант- ські |
| 900 | 40,2 | 60,2 | 1070 | 850 | 43,0 | 51,2 |
| 950 | 36,9 | 63,7 | 1110 | 830 | 41,0 | 52,9 |
| 1000 | 30,7 | 65,4 | 1170 | 820 | 35,9 | 53,6 |
| 1050 | 24,1 | перепал | 1270 | перепал | 30,6 | перепал |

З даних табл. 3.14 видно, що зразки характеризуються дуже високими

значеннями водопоглинання і пористості, а також низькою густиною, яка за цим показником відносить їх до групи ефективних. Причому якщо для моспінських відходів водопоглинання зменшується при зростанні температури випалу, то для комендантських відходів воно, навпаки, збільшується. Це може бути пов'язане з великою кількістю вуглецю у цих відходах. Звертає на себе увагу той факт, що значення водопоглинання зразків комендантських відходів навіть вищі за значення відкритої пористості. Це пояснюється надвисокою поруватістю цих зразків, а також тим, що визначався не об'ємний, а масовий процент води, яка затримується у порах матеріалу.

Вогнева усадка керамічних зразків також визначалася після випалу за температура від 900 до 1050 °С. Результати визначення усадки зразків наведено в табл. 3.15.

Таблиця 3.15 – Вогнева і загальна усадка зразків

| Температура випалу, °С | Вогнева усадка зразків, % | | | |
|------------------------|---------------------------|---------------|------------|---------------|
| | лінійна | | об'ємна | |
| | моспінські | комендантські | моспінські | комендантські |
| 900 | 1,4 | 2,2 | 8,0 | 8,3 |
| 950 | 3,7 | 3,2 | 12,1 | 12,8 |
| 1000 | 5,4 | 5,5 | 20,5 | 22,7 |
| 1050 | 8,8 | перепал | 26,1 | перепал |

Значення вогневої усадки, які зростають з підвищенням температури випалу для обох відходів, вказують на те, що процес спікання зразків відбувається. Але якщо проаналізувати усадку зразків в комплексі з іншими випалювальними властивостями, наведеними в табл. 3.14, то можна побачити, що процес спікання є дуже слабким, і для високовуглецевих комендантських відходів він відбувається на фоні внутрішньої поризації матеріалів. Це додатково підтверджується показниками механічної міцності матеріалів, наведеними в табл. 3.16.

Таблиця 3.16 – Механічна міцність випалених зразків відходів

| Температура випалу, °С | Межа міцності при стиску, МПа | | Межа міцності при згині, МПа | |
|---------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|
| | моспінські | комендант- ські | моспінські | комендант- ські |
| 900 | 8,1 | 2,8 | 4,3 | 1,1 |
| 950 | 9,9 | 2,3 | 4,3 | 1,3 |
| 1000 | 14,4 | 2,5 | 7,1 | 1,1 |
| 1050 | 20,1 | перепал | 9,8 | перепал |

З наведеної таблиці видно, що продукти випалу комендантських відходів характеризуються наднизькою міцністю, яка не дозволяє отримати навіть найменшу марку цегли М35. Матеріали на основі моспінських відходів показали непогану механічну міцність за високих температур випалу, але разом із високим рівнем водопоглинання, низькою уявною щільністю і наявністю дефекту «чорна серцевина» в чистому вигляді вони не придатні навіть для технології рядової цегли. В узагальненому вигляді досліджені кераміко-технологічні властивості відходів наведені в табл. 3.17.

Таблиця 3.17 – Технологічні властивості відходів збагачення вугілля як керамічної сировини

| Властивості відходів | Показники властивостей відходів | |
|--|------------------------------------|---------------|
| | моспінські | комендантські |
| 1 | 2 | 3 |
| Число пластичності | 13,7 | 12,3 |
| | помірно пластичні | |
| Коефіцієнт чутливості до сушки за методом З. А. Носової | 0,28 | 0,26 |
| | малочутливі до сушки | |
| Лінійна повітряна усадка, % | 4,5 | 4,9 |
| | середня | |

Продовження табл. 3.17

| 1 | 2 | 3 |
|--|------------|--------------|
| Кількість крупнозернистих включень, % | 71,8 | 54,8 |
| | висока | |
| Ступінь спікання | неспікливі | |
| Температура початку спікання, °С | 900 | не досягнута |
| Температура перепалу, °С | 1100 | 1050 |
| Лінійна вогнева усадка в інтервалі температур 900 ÷ 1000 °С, % | 1,4 ÷ 5,4 | 2,2 ÷ 5,5 |
| | середня | |
| Водопоглинання за температур випалу, % | | |
| 900 °С | 40,2 | 60,2 |
| 950 °С | 36,9 | 63,7 |
| 1000 °С | 30,7 | 65,4 |
| 1050 °С | 24,1 | перепал |
| Уявна густина за температур випалу, кг/м ³ | | |
| 900 °С | 1070 | 850 |
| 950 °С | 1100 | 830 |
| 1000 °С | 1170 | 820 |
| 1050 °С | 1270 | перепал |
| Міцність при стиску за температур випалу, МПа | | |
| 900 °С | 8,1 | 2,8 |
| 950 °С | 9,9 | 2,3 |
| 1000 °С | 14,4 | 2,5 |
| 1050 °С | 20,1 | перепал |
| Міцність при згині за температур випалу, МПа | | |
| 900 °С | 4,3 | 1,1 |
| 950 °С | 4,3 | 1,3 |
| 1000 °С | 7,1 | 1,1 |
| 1050 °С | 9,8 | перепал |

З даних табл. 3.17 виходить, що дослідні відходи вуглезбагачення характеризуються незадовільними кераміко-технологічними властивостями. Виключення становить лише показник їх пластичності, але навіть він за наявності у відходах високодисперсного вугілля (керогену) може бути охарактеризований як приблизний. Відходи є неспікливими і мають відносно невисокі температури перепаду ($1050 \div 1100$ °C), а процеси їх спікання відбуваються лише з поверхні на фоні внутрішньої поризації матеріалів. Це пов'язано з високим вмістом у відходах летких сполук і залишкового вуглецю, що пояснюється особливостями технології флотаційного збагачення вугілля.

Таким чином, за результатами досліджень технологічних властивостей відходів вуглевидобування і вуглезбагачення можна відзначити наступне. Досліджені вуглевідходи являють собою органо-мінеральний матеріал, що складається з органічної частини у вигляді летких горючих сполук і вуглецю вугілля, а також мінеральної (зольної) частини, що містить глинисту речовину (гідрослюду, каолінит, хлорит), карбонати і кварц як основні домішки. За радіаційною безпекою вони відносяться до першого класу і можуть використовуватись у виробництві будівельних матеріалів без обмежень. З точки зору керамічної сировини відходи характеризуються різною зольністю: значною – для відходів видобутку (чумаковські – 90 %, нововолинські – 95,6 %) і відносно низькою – для відходів вуглезбагачення (моспінські – 71 %, комендантські – 47 %). За вмістом вуглецю відходи вуглевидобування є низьковуглецевими (чумаковські – 3,2 %, нововолинські – 6,4 %), а відходи флотації вугілля – високовуглецевими (моспінські – 23,6 %, комендантські – 44,4 %). Як і передбачалося, відходи вуглевидобутку мають більш прийнятні для керамічних технологій значення випалювальних властивостей (водопоглинання доходить до 2,8 %, а межа міцності при стиску – до 72 МПа) і, за умови відпрацювання оптимальних технологічних параметрів випалу, вони можуть бути використані як основна сировина в технології щільноспеченої кераміки.

Незважаючи на сприятливий склад мінеральної частини відходів флотатії вугілля, їх випалювальні властивості показали, що ця органо-мінеральна сировина не може бути використана в чистому вигляді в жодній з керамічних технологій. Цьому перешкоджає надвисокий рівень водопоглинання продуктів випалу відходів за традиційних для будівельної кераміки температур (для моспінських відходів воно становить $24,1 \div 40,2$ %, для комендантських – $60,2 \div 65,4$ % залежно від температури випалу) та низький рівень їх механічної міцності ($8,1 \div 20,1$ МПа для моспінських відходів і $2,5 \div 2,8$ МПа для комендантських). Незадовільні кераміко-технологічні властивості відходів вуглезбагачення змушують дійти висновку про необхідність їх підшихтовування глинистою сировиною, а високий вміст у відходах органічного вуглецю потребує застосування спеціальних технологічних засобів для зменшення вмісту в них органічної складової і досягнення рівня властивостей продуктів їх випалу, необхідних для фасадної кераміки. Для використання відходів вуглевидобутку також потрібна їх певна підготовка. Обидва види розглянутих відходів є різними за вихідним станом, технічним складом і технологічними властивостями, а тому й підходи до їх підготовки і утилізації мають бути відмінними, але спрямованими на те, щоб ступінь їх утилізації був максимальним.

ГЛАВА 4. ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ВУГЛЕВИДОБУВАННЯ В ТЕХНОЛОГІЇ ТОНКОКАМ'ЯНОЇ І ЩІЛЬНОСПЕЧЕНОЇ КЕРАМІКИ

4.1. Реолого-технологічні властивості шлікерів, отриманих з використанням відходів вуглевидобування

Кераміко-технологічні властивості відходів вуглевидобування (див. розділ 3) дозволили прогнозувати можливість їх використання в технології тонкокам'яної кераміки як основної сировини. Подібні дослідження становлять інтерес за умови максимального вмісту відходів у складах мас, що дозволить утилізувати відходи у значних кількостях. При виготовленні тонкокам'яних виробів переважним методом формування є лиття шлікерів в форми. Тому необхідним етапом досліджень є вивчення реологічних властивостей шлікерів, до складу яких входять дослідні вуглевідходи, і в першу чергу їх текучості та загуснення.

Суспензії одержували шляхом тонкого мокрого помелу відходів в лабораторних кульових млинах при сталій вологості 40 %. Текучість шлікерів, отриманих з використанням відходів поточного виходу Нововолинської шахти, при вологості 40 % становить 24 с. У той же час шлікер, одержаний з використанням відходів поточного виходу Чумаковської ЦЗФ, при тій самій вологості майже не тече (текучість 40 с) та виявляє високу схильність до загуснення. Вірогідно, що явище тиксотропії, яке спостерігається при зберіганні шлікеру у стані спокою, пов'язане з наявністю сульфатної сірки у складі цих вуглевідходів ($SO_3 = 1,2$ мас. %). У зв'язку з цим далі були проведені дослідження, спрямовані на покращення реологічних властивостей саме цього нетехнологічного шлікеру.

Як розріджуючі добавки використано лігносульфонат натрію (ЛСТ), триполіфосфат натрію (ТПФ) та вуглелужний реагент (ВЛР) в кількості від 0,025 до 0,375 % понад 100 % сухої частини шлікеру. Оптимальна кількість добавок визначалась за кривими розрідження, показаними на рис. 4.1. Проведеними дослідженнями встановлено, що з додаванням усіх типів електролітів спостерігається зменшення коефіцієнта загуснення, причому

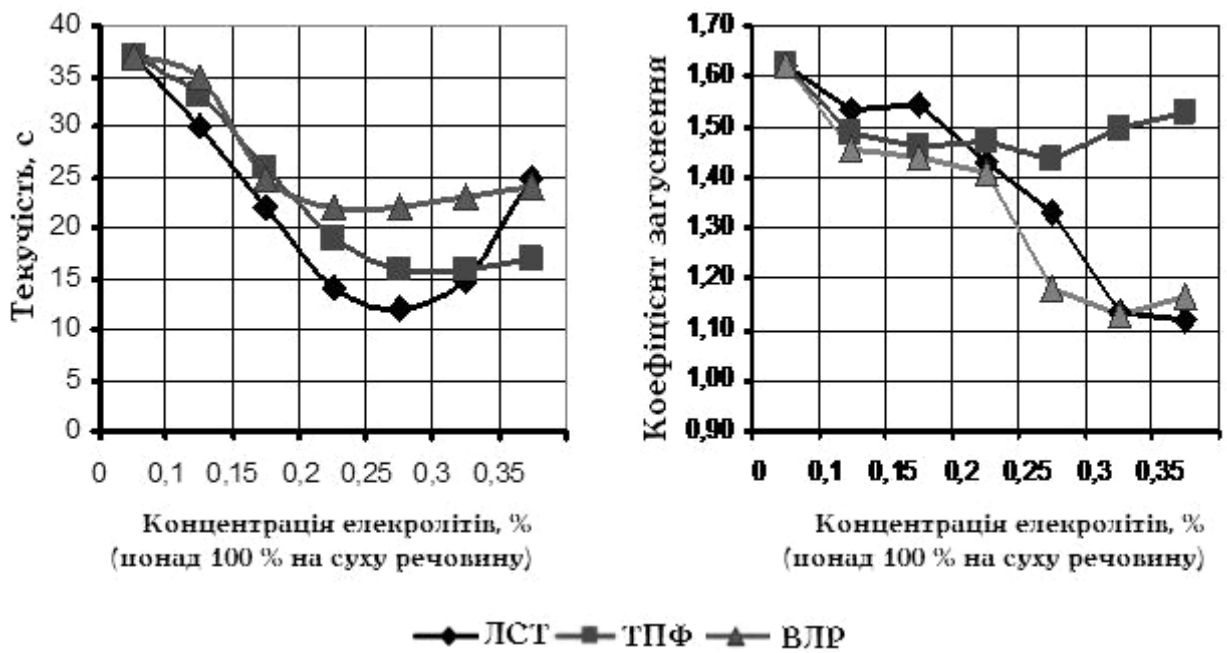


Рисунок 4.1 – Криві розрідження шлікеру чумаковських відходів

більш активними є вуглелужний реагент і лігносульфонат натрію. Додавання цих речовин у шлікер в кількості 0,325 % (понад 100 % на суху речовину) дозволяє впевнено знизити цей показник до норми, забезпечити необхідну текучість, підвищити однорідність, виключити розшарування суспензії та суттєво зменшити її загуснення при тривалому зберіганні шлікеру у стані спокою.

Визначені реологічні властивості вуглевідходовміщуючих шлікерів дозволили встановити умови їх використання при шлікерному способі формування напівфабрикатів у технології тонкокам'яної кераміки. Якщо шлікер на основі нововолинських відходів характеризується задовільними реологічними характеристиками, то шлікер на основі чумаковських відходів потребує використання розріджуючих добавок (вуглелужного реагенту або лігносульфонату натрію) у встановленій кількості.

4.2 Технологічні параметри термічної обробки виробів на основі відходів вуглевидобування

4.2.1 Дослідження процесів, що супроводжують термічну обробку відходів вуглевидобування

Як було встановлено вище на підставі результатів термічного аналізу відходів вуглевидобування (розділ 3), основним процесом, що супроводжує їх термічну обробку, є видалення органічних залишків. Швидкість вигорання органічної речовини залежить від ступеня дисперсності вуглевідходів, товщини стінки, газопроникності напівфабрикату та режиму випалу. Оскільки перші три фактори в кожній конкретній технології є сталими, доцільним є корегування саме параметрів термічної обробки напівфабрикатів з урахуванням відомостей про процеси, що відбуваються при нагріванні дослідних матеріалів. Вивчення поведінки вуглевідходів при термічній обробці із залученням термічного аналізу дозволило встановити температурний інтервал $250 \div 550$ °С, який характеризується максимальними втратами маси зразка. Саме в цьому температурному інтервалі відбувається активне вигорання органічної складової, на що при випалі має бути виділений певний час. З урахуванням цього був розроблений оптимальний режим випалу напівфабрикатів на основі відходів вуглевидобування, що дозволив уникнути спучування і деформації виробів та досягти максимального ступеня спікання матеріалів без ознак їх деформації і оплавлення.

Запропонований режим випалу враховує час, необхідний для вигорання органіки з вуглевідходів, і передбачає уповільнення нагрівання в інтервалі температур $250 \div 600$ °С, яке має відбуватися зі швидкістю 15 °С/год. Це забезпечує безперешкодне видалення газів, що утворюються при вигоранні вуглистої речовини, крізь відкриті пори керамічного матеріалу, який ще не набув високого ступеня спікання. Подальше нагрівання можна здійснювати при більш високій швидкості без небезпеки деформації виробів. Витримка за максимальної температури 1100 °С забезпечує наступне інтенсивне спікання

матеріалу та отримання бездефектних виробів із щільною структурою. Для порівняння на рис. 4.2 наведено традиційний та запропонований режими термічної обробки для випалу виробів в тунельних печах, а також надано вигляд отриманих виробів.

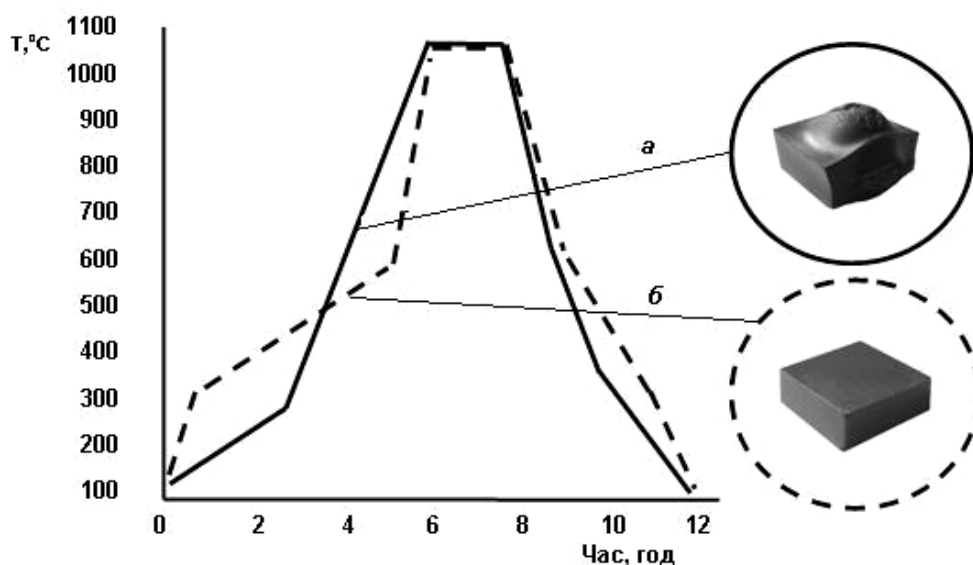


Рисунок 4.2 – Режими випалу матеріалів на основі відходів вуглевидобування:
а – традиційний; *б* – запропонований

Як відомо, термічна обробка кам'яно-керамічних виробів відбувається переважно в тунельних печах і триває в середньому не менше 20 год. Уповільнення підйому температури при випалі виробів з вуглевідходів неодмінно призведе до суттєвого збільшення тривалості випалу, зниження продуктивності тунельних печей, що є економічно не вигідним. Тому потрібно визначати ефективні шляхи скорочення термічної обробки виробів, отриманих на основі відходів вуглевидобування.

4.2.2 Встановлення впливу добавок окислювача на інтенсивність вигорання вуглистої частини відходів вуглевидобування

Оскільки тривалість випалу щільноспечених виробів з вуглевідходів, обумовлена, перш за все, швидкістю вигорання вуглистої складової відходів,

для прискорення цього процесу розглядалась можливість введення до шихти речовин, які виявляють властивості окислювачів. При нагріванні таких речовин відбувається їх термодеструкція з вивільненням кисню. За допомогою цього кисню будуть утворюватися $\text{CO}\uparrow$ і $\text{CO}_2\uparrow$, що буде сприяти більш повному і прискореному видаленню вуглецю з вуглевідходів. Грунтовний вибір речовин, здатних прискорити вигоряння вуглецю під час випалу виробів за рахунок означеного вище механізму, здійснювався на основі аналізу енергетики хімічних процесів за участю різних видів окислювачів. В табл. 4.1 представлені температурні інтервали, в яких здійснюється перебіг відповідних реакцій, встановлені за довідковими даними [57, 58] та теплові ефекти реакцій, розраховані за законом Гесса.

Таблиця 4.1 – Енергетичні характеристики реакцій термодеструкції окислювачів

| № реакції | Реакція | Тепловий ефект, кДж | Температура перебігу реакції, °С |
|-----------|--|---------------------|----------------------------------|
| 1 | $2\text{NaIO}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + 3\text{O}_2$ | 494,318 | > 500 |
| 2 | $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ | 92,00 | 150–300 |
| 3 | $2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ | 23,146 | 200–240 |
| 4 | $3\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ | -176,056 | 500 |
| 5 | $4\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ | -168,566 | 575 |
| 6 | $2\text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2$ | -190,08 | 400–675 |
| 7 | $2\text{NaNO}_3 \rightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$ | -215,426 | 380–500 |
| 8 | $4\text{NaNO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 3\text{O}_2$ | -603,628 | 700–900 |
| 9 | $2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ | -243,768 | 400–520 |
| 10 | $4\text{KNO}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 3\text{O}_2$ | -758,826 | 900–950 |
| 11 | $2\text{K}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{O} + \text{O}_2$ | -264,602 | > 500 |
| 12 | $4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$ | -378 | 500–600 |
| 13 | $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$ розплав | | 968 |
| 14 | $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{CaO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ | -472,532 | > 561 |
| 15 | $4\text{LiNO}_3 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ | -601,536 | 475–650 |
| 16 | $3\text{KIO}_3 \rightarrow 2\text{KI} + 3\text{O}_2$ | -885,585 | 560–650 |
| 17 | $\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$ | -949,06 | 550–620 |

При виборі окислювача основною вимогою є розкладання речовини з утворенням кисню в інтервалі температур 250÷600 °. Саме в цьому інтервалі відбувається окиснення вуглецю, що міститься у вуглевідходах. Як можна побачити з даних табл. 4.1, цій вимозі відповідає лише перманганат калію KMnO_4 , який і був обраний як інтенсифікатор вигорання вуглистої речовини.

З метою вивчення впливу KMnO_4 на процеси термічної обробки вуглевідходів були проведені дослідження з використанням термічного аналізу. На рис. 4.3 наведено диференційно-термічні і термогравіметричні криві дослідних вуглевідходів без добавок, а також тих самих відходів з добавкою KMnO_4 в кількості 3 мас. % (понад 100 %).

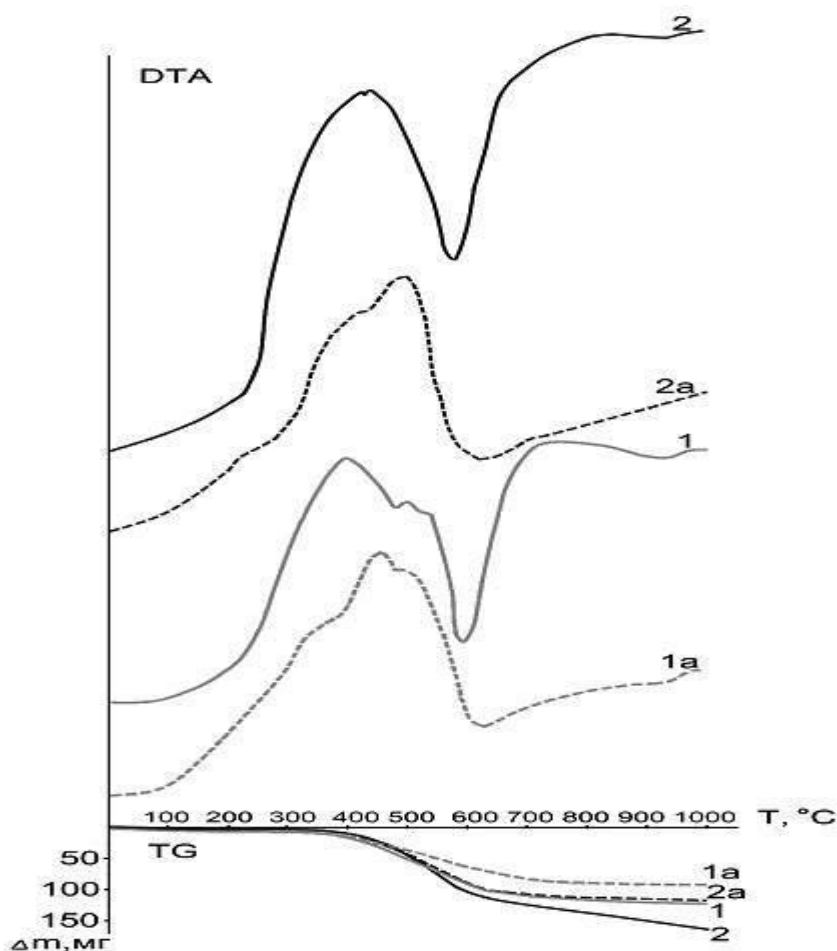


Рисунок 4.3 – Термограми дослідних відходів вуглевидобування:

1 – чумаковські відходи; 2 – нововолинські відходи;

1a, 2a – ті ж відходи з добавкою KMnO_4

Дослідження показали, що при нагріванні вуглевідходів спостерігаються такі теплові ефекти:

- екзотермічні ефекти в температурному інтервалі $250 \div 550$ °С, які супроводжують окиснення вуглистої речовини;
- ендотермічні ефекти в інтервалі температур $570 \div 615$ °С, характерні для руйнування кристалічної ґратки глинистих мінералів, яке супроводжується виділенням конституційної води;
- екзотермічні ефекти в інтервалі температур $640 \div 820$ °С, що свідчать про присутність у складі вуглистої частини відходів поширеного компонента кам'яного та бурого вугілля фюзиніту.

Для більш зручного аналізу динаміки окиснення вуглевідходів при їх нагріванні в табл. 4.2 наведені дані, що характеризують відносну втрату маси дослідних матеріалів для різних температурних інтервалів.

Таблиця 4.2 – Відносна втрата маси вуглевідходів при нагріванні до температури 1000 °С

| Проба | Відносні втрати маси (%) в температурних інтервалах | | | |
|--|---|-----------|-----------|-----------|
| | 100 ÷ 250 | 250 ÷ 550 | 550 ÷ 700 | Понад 700 |
| Чумаковські відходи | 3,04 | 42,42 | 30,30 | 24,24 |
| Чумаковські відходи з добавкою KMnO_4 | 6,66 | 60,00 | 26,68 | 6,66 |
| Нововолинські відходи | 5,60 | 46,40 | 36,00 | 12,00 |
| Нововолинські відходи з добавкою KMnO_4 | 14,03 | 47,38 | 26,30 | 12,27 |

Максимальними втратами ваги зразків вуглевідходів характеризується температурний інтервал $250 \div 550$ °С, в якому відбувається вигорання органічної складової. При введенні до складу проб добавки KMnO_4

спостерігається збільшення відносної втрати ваги в температурних інтервалах $100 \div 250$ °C та $250 \div 550$ °C, тоді як за температур вище 550 °C втрати маси зменшуються. З цього можна зробити висновок, що додавання перманганату калію, як прискорювача окиснення вуглистої складової, забезпечує вигоряння більшої частки вуглецю за температур до 550 °C включно, що створює передумови для скорочення тривалості випалу виробів, отриманих на основі вуглевідходів за рахунок прискорення їх нагрівання в інтервалі температур $550 \div 950$ °C.

Становить певний інтерес вивчення кінетики окиснення вуглистої складової вуглевідходів, а також дослідження впливу KMnO_4 на швидкість вигоряння вуглецю. З цією метою був реалізований наступний експеримент. Шляхом напівсухого пресування були виготовлені дві серії зразків (без добавки та з добавкою KMnO_4 в кількості 3 мас. % понад 100 % на суху речовину) у вигляді циліндрів діаметром 15 мм. Наважка матеріалу при виготовленні зразків мала сталу масу 3 г. Зразки випалено в муфельній печі за ступеневим режимом з витримкою при 500 °C, тривалість якої становила від 0,5 до 2,5 год. Після випалу проаналізовано втрати маси зразків, які непрямо характеризують кількість видаленого при випалі вуглецю та ступінь спікання продуктів випалу за їх водопоглинанням. Отримані залежності втрати маси від часу витримки для зразків обох серій, виготовлених з використанням дослідних вуглевідходів, наведено на рис. 4.5. Аналізуючи дані цього рисунку, можна зробити такі висновки. По-перше, із збільшенням часу витримки зразків усіх дослідних серій за температури 500 °C втрати маси збільшуються. Максимальною втратою маси характеризуються зразки, отримані на основі нововолинського відходу, причому при додаванні до вуглевідходів KMnO_4 втрати маси зразка збільшуються на 86 %. Слід зазначити, що навіть при мінімальному терміні витримки (0,5 год) введення добавки перманганату калію сприяє збільшенню втрати ваги зразка на 9 %, що свідчить про його позитивний вплив з точки зору прискорення окиснення вуглецю. Розглядаючи результати досліджень для серії зразків чумаковських

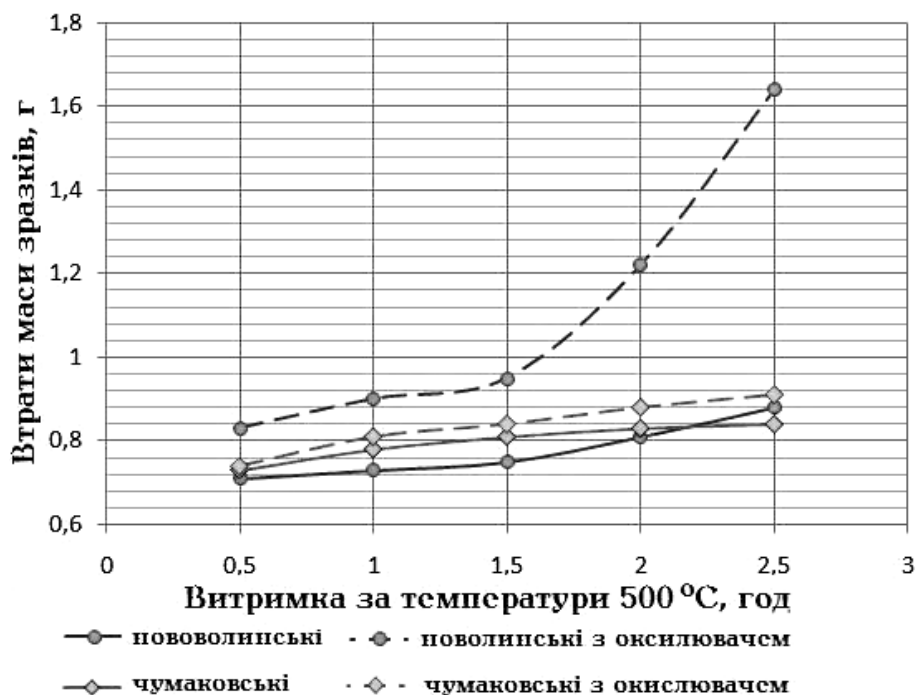


Рисунок 4.5 – Динаміка зміни маси зразків вуглевідходів при збільшенні часу витримки

відходів можна побачити, що тенденція збільшення втрати маси зразків при збільшенні терміну витримки при 500 °С та при введенні прискорювача окиснення вуглецю зберігається. Однак вплив KMnO_4 , як і час експозиції за означеної вище температури, є менш помітним: збільшення періоду витримки до максимального (2,5 год) сприяє збільшенню втрати маси на 15 %. Одночасно додавання 3 мас. % KMnO_4 до чумаковських вуглевідходів дозволяє збільшити цей показник ще на 8 %. Таким чином, дослідження кінетики окиснення вуглецю з вуглевідходів дозволили отримати більш точні дані щодо впливу добавки-окислювача на процес вигорання вуглистої речовини з виробів, отриманих на основі вуглевідходів.

У подальшому досліджували вплив тих же факторів на водопоглинання зразків після їх випалу, як одну з основних характеристик спікання керамічних матеріалів. На рис. 4.6 наведено залежність водопоглинання зразків дослідних серій, яка непрямо характеризує ступінь спікання зразків та вплив на нього часу витримки при 500 °С і добавки KMnO_4 .

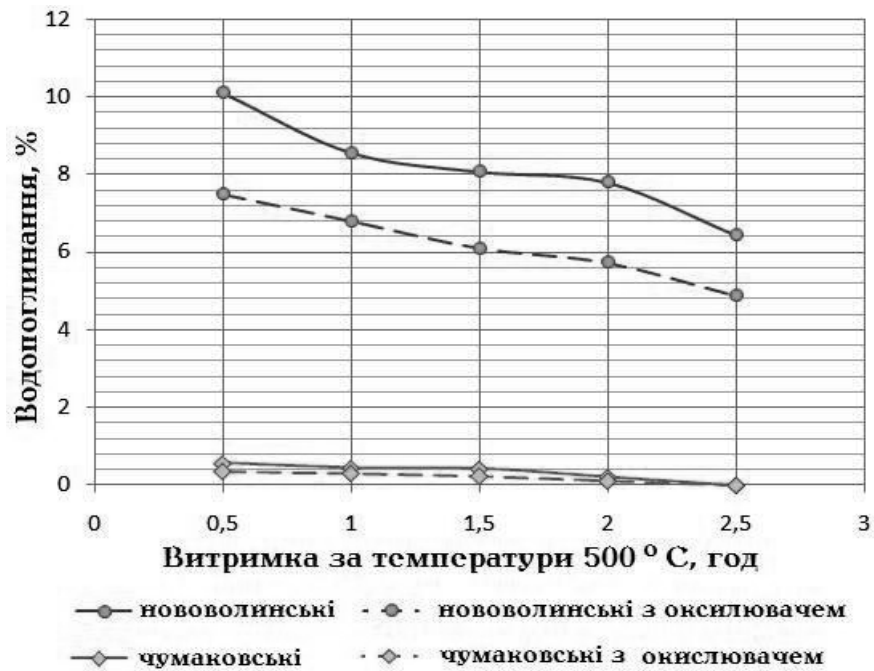


Рисунок 4.6 – Динаміка зміни водопоглинання зразків при збільшенні часу витримки

Дані, наведені на рис. 4.6, дозволяють зробити такі висновки: із збільшенням експозиції за означеної температури водопоглинання зразків усіх серій зменшується. Додавання KMnO_4 в кількості 3 мас. % позитивно впливає на спікання зразків, виготовлених з нововолинських вуглевідходів, зменшуючи їх водопоглинання на 1,5 – 2,5 % незалежно від терміну експозиції. Слід зазначити, що за рівнем спікання матеріали, отримані на основі цих вуглевідходів, не задовольняють вимоги існуючих стандартів до клінкерних матеріалів, оскільки їх водопоглинання перевищує 6 % [59]. Додавання KMnO_4 в кількості 3 мас. % покращує спікання зразків на основі нововолинського відходу, зменшуючи водопоглинання зразків до 4,9 %.

На відміну від зразків нововолинських відходів, матеріали, отримані на основі відходів Чумаковської ЦЗФ, характеризуються максимальним рівнем спікання (водопоглинання не перевищує 0,5 %). При збільшенні терміну експозиції за температури 500 °С та введенні добавки-окислювача (KMnO_4) у тій же кількості спостерігається зменшення показників водопоглинання до нульового рівня.

Отже, проведені дослідження дозволили визначити вплив температурно-часового фактору та роль інтенсифікатора окиснення в процесі вигорання вуглецю та при формуванні щільноспечених виробів на основі дослідних вуглевідходів.

4.2.3 Розроблення раціонального режиму випалу виробів

Обґрунтування режиму випалу виробів, отриманих на основі вуглевідходів, базується на розгляді результатів термічного і дилатометричного аналізу вуглевідходів. Важливі відомості, необхідні для визначення найбільш раціонального режиму випалу керамічних виробів, надає саме дилатометричний метод. На рис. 4.7 наведено результати дилатометричних досліджень вуглевідходів (на прикладі відходів поточного виходу Нововолинської шахти).

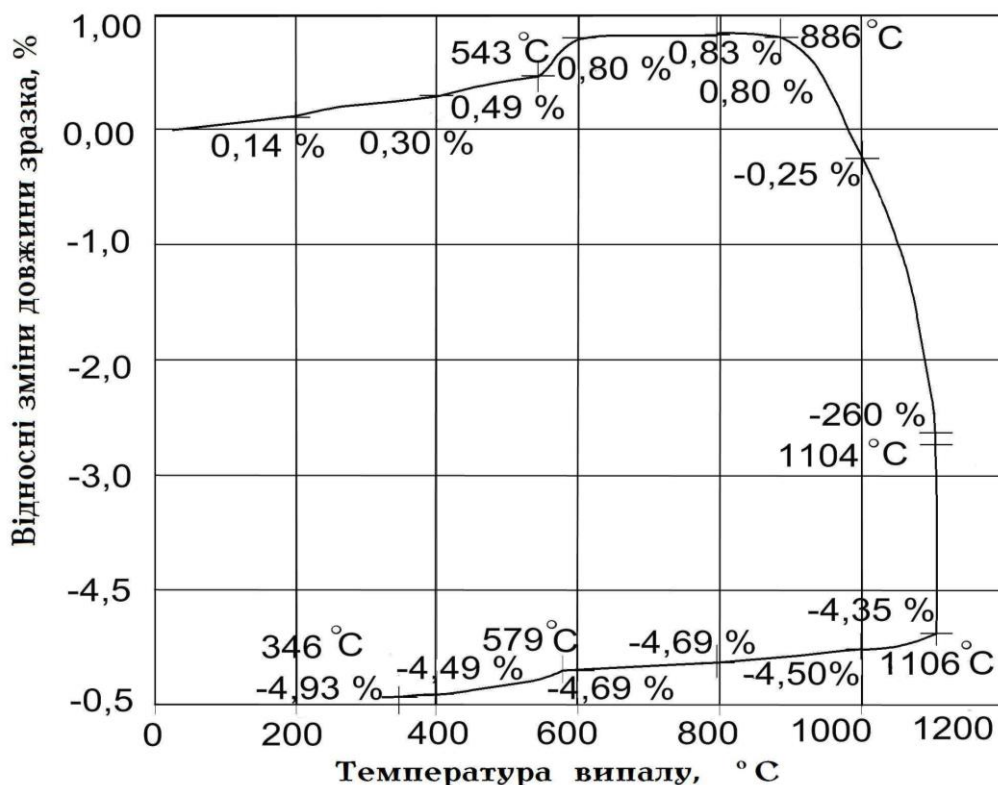


Рисунок 4.7 – Дилатометрична крива нововолинських вуглевідходів

Дані цього рисунка показують, що під час нагрівання вуглевідходів від 25 до 550 °С розширення матеріалу пропорційне збільшенню температури. Максимальне розширення в цьому інтервалі становить 0,5 %. При підвищенні температури до 700 °С матеріал розширюється внаслідок видалення парів, що утворюються за рахунок конституційної вологи при руйнуванні кристалічних ґраток глинистих мінералів. При збільшенні температури випалу від 900 до 1100 °С та подальшій витримці за максимальної температури спостерігається інтенсивне і рівномірне спікання матеріалу. Значення відносної довжини зразка матеріалу під час нагрівання і витримки за максимальної температури 1100 °С та під час охолодження наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Зміна відносної довжини зразка вуглевідходів в повному циклі випалу

| Параметри | Фаза нагрівання | | | | | | Витримка за максимальної температури | Фаза охолодження | | | | |
|----------------------------|-----------------|------|------|------|-------|------|--------------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-----|
| | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1100 | | 1100 | 1000 | 800 | 600 | 400 |
| Температура нагрівання, °С | | | | | | | | | | | | |
| Відносна довжина зразка, % | 0,14 | 0,30 | 0,80 | 0,83 | -0,25 | -2,6 | -4,35 | -4,5 | -4,62 | -4,69 | -4,90 | |

З технологічної точки зору найбільш відповідальними температурними інтервалами, які вимагають обережного підвищення температури з огляду на зміни в матеріалі, є такі:

- при нагріванні – інтервали від 250 ÷ 550 °С (через вигорання органічної складової) та інтервал від 900 до 1100 °С, як період, в якому відбувається інтенсивне спікання матеріалу;
- при охолодженні – інтервал 1100 ÷ 900 °С (оскільки в цьому інтервалі спостерігається перехід матеріалу з піропластичного до твердого стану, відбувається максимальне ущільнення матеріалу і формування нових фаз, що обумовлюють властивості готових виробів) та інтервал 600 ÷ 400 °С

внаслідок зворотних поліморфних перетворень кварцової складової вуглевідходів, які, як відомо, відбуваються за температури 573 °С.

Більш безпечними періодами випалу, в яких можна збільшити швидкість підвищення температури або прискорити охолодження виробів, є інтервали : 550 ÷ 900 °С (при нагріванні) і 900 ÷ 600 °С (при охолодженні).

Отримані дані дозволяють більш ґрунтовно підійти до визначення режиму випалу керамічних матеріалів, отриманих на основі відходів вуглевидобування. З урахуванням результатів термічного і дилатометричного методів аналізу був розроблений оптимальний режим випалу, що дозволив уникнути спучування виробів та досягти максимального ступеня спікання без ознак деформації і оплавлення. Так, для забезпечення вигорання органічних речовин і наступного спікання матеріалу необхідним є подовження періоду витримки в інтервалі температур 250 ÷ 550 °С, в якому відбувається активне окиснення вуглецю, що міститься у відходах. Швидкість підвищення температури в цьому температурному інтервалі не повинна перевищувати 15 °С/год, що забезпечить безперешкодне видалення газів, які утворюються при вигоранні вуглистої речовини, крізь пори матеріалу ще до початку його спікання. На наступній стадії випалу при нагріванні до температури 1100 °С відбуватиметься інтенсивне ущільнення матеріалу до досягнення ним максимального рівня спікання. При цьому швидкість нагрівання може бути збільшена навіть до 70 °С/год за умови використання прискорювача окиснення вуглецю KMnO_4 . І нарешті, витримка за максимальної температури випалу 1100 °С тривалістю від 0,5 ÷ 1 год для тонкостінних виробів, що належать до тонкокам'яної кераміки, до 2 ÷ 4 год для товстостінних грубокерамічних клінкерних виробів забезпечить наступне інтенсивне спікання матеріалу та отримання бездефектних виробів із щільною структурою.

4.3. Технічні властивості і структурно-фазовий склад кам'яно-керамічних матеріалів

Для виготовлення зразків кам'яно-керамічних виробів були використані такі способи їх формування, як шлікерне лиття в гіпсові форми, пластичне формування і напівсухе пресування. Шлікер одержували шляхом мокрого помелу в кульових млинах з додаванням як розріджувача лігносульфоната натрію в кількості 0,325 % (понад 100 % на суху речовину). Вологість шлікеру становила 40 %; тонина помелу визначалась залишком на ситі № 0056, який не перевищував 1,5 %. Отримані відливки підв'ялювали на відкритому повітрі та висушували в сушильній шафі за температури 110 °С до залишкової вологості не більше 2 %.

Для виготовлення зразків методом напівсухого пресування, який застосовується при формуванні клінкерних керамічних виробів (цегли, плитки тощо), вуглевідходи піддавали сухому помелу в шарових млинах до проходження крізь сито № 0063. Зразки формували з прес-порошків з вологістю 7 % на лабораторному пресі; тиск пресування становив 25 МПа. Відформовані зразки підсушували на відкритому повітрі до залишкової вологості 2 ÷ 3 %. Для виготовлення зразків методом пластичного формування масу отримували шляхом зволоження попередньо подрібнених вуглевідходів. Вологість мас становила 19 ÷ 20 %. Сформовані напівфабрикати піддавали сушінню в сушильній шафі до залишкової вологості 2 %.

Отримані таким чином лабораторні зразки випалювали в муфельній печі за температур 950 ÷ 1100 °С за спеціально розробленим і наведеним вище режимом. Особливістю цього режиму є повільне підвищення температури в інтервалі 250 ÷ 600 °С, що забезпечує безперешкодне вигорання вуглистої речовини та отримання бездефектних щільноспечених виробів. Для зразків були визначені наступні технічні властивості: водопоглинання, механічна міцність, морозостійкість та хімічна стійкість по відношенню до 20,4 %-го розчину HCl та 35 %-го розчину NaOH. Залежності водопоглинання та межі міцності при стиску випалених зразків відходів від

температури термічної обробки наведено на рис. 4.8.

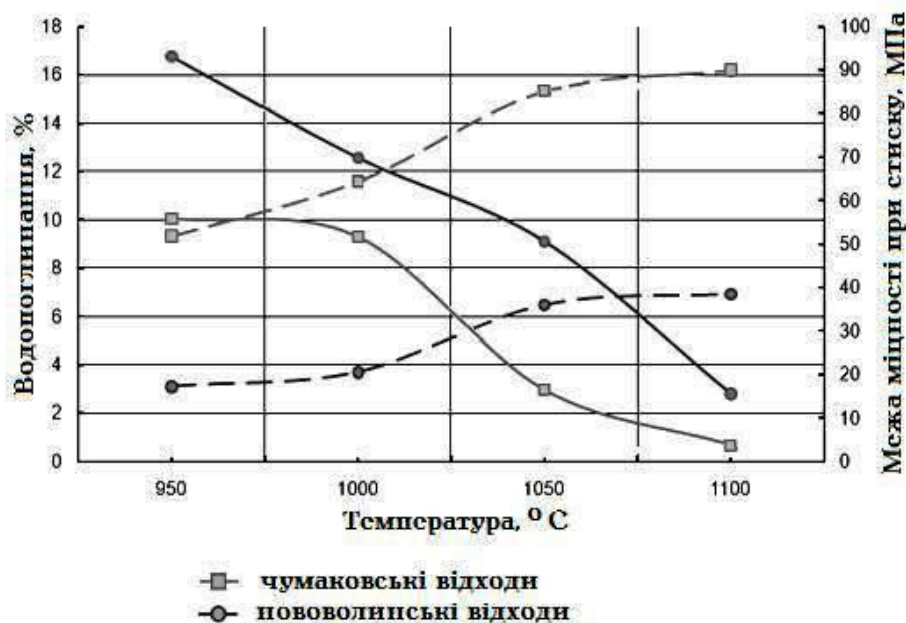


Рисунок 4.8 – Температурні залежності водопоглинання та межі міцності при стиску для випалених зразків пластичного формування

Аналіз даних цього рисунка дозволив визначити оптимальну температуру випалу зразків, яка становить 1100 °C і забезпечує необхідний рівень їх основних властивостей, а саме мінімальне водопоглинання та максимальну міцність.

У результаті лабораторних випробувань на основі нововолинських вуглевідходів були отримані зразки клінкерної цегли (рис. 4.9) з високими експлуатаційними властивостями (табл. 4.4), які задовольняють вимоги діючого стандарту до клінкерних виробів.

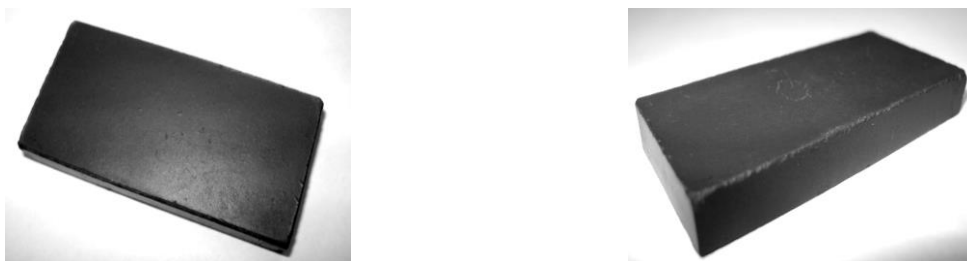


Рисунок 4.9 – Лабораторні зразки клінкерних виробів, одержаних на основі нововолинських вуглевідходів

Таблиця 4.4 – Властивості лабораторних зразків клінкерних виробів

| Метод формування | Температура випалу, °С | Водопоглинання, % | Межа міцності при стиску, МПа | Морозостійкість, цикли |
|----------------------|------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------------|
| Пластичне формування | 1050 | 9,12 | 36,0 | 86 |
| | 1100 | 2,80 | 38,5 | 104 |
| Напівсухе пресування | 1050 | 10,30 | 36,0 | 78 |
| | 1100 | 3,20 | 38,0 | 97 |

Вироби, виготовлені в лабораторних умовах з чумаковських вуглевідходів, характеризуються після випалу за температури 1100 °С комплексом високих експлуатаційних та декоративних властивостей: водопоглинання – 0,7 %; межа міцності при стиску – 90 МПа, межа міцності при згині – 30 МПа. Вони мають красиву напівматову поверхню шоколадного кольору, яка не потребує подальшого нанесення поливи. Фотознімки лабораторних зразків, наведені на рис. 4.10.



a



o

Рисунок 4.10 – Лабораторні зразки тонкокам'яних виробів, одержаних на основі чумаковських вуглевідходів:

a – зразок, отриманий пластичним формуванням;

б – зразок, отриманий методом шлікерного лиття

Дослідженнями хімічної стійкості отриманих матеріалів встановлено, що їх стійкість по відношенню до 20,4 %-го розчину HCl становить 99,6 %, а лугостійкість (по відношенню до 35 %-го розчину NaOH) – 99,22 %. Високі

показники хімічної стійкості отриманих матеріалів свідчать про можливість використання дослідних вуглевідходів для виготовлення хімічно стійких виробів.

Дослідження фазового складу отриманих матеріалів проводили методом рентгенофазового аналізу, результати якого наведені на рис. 4.11.

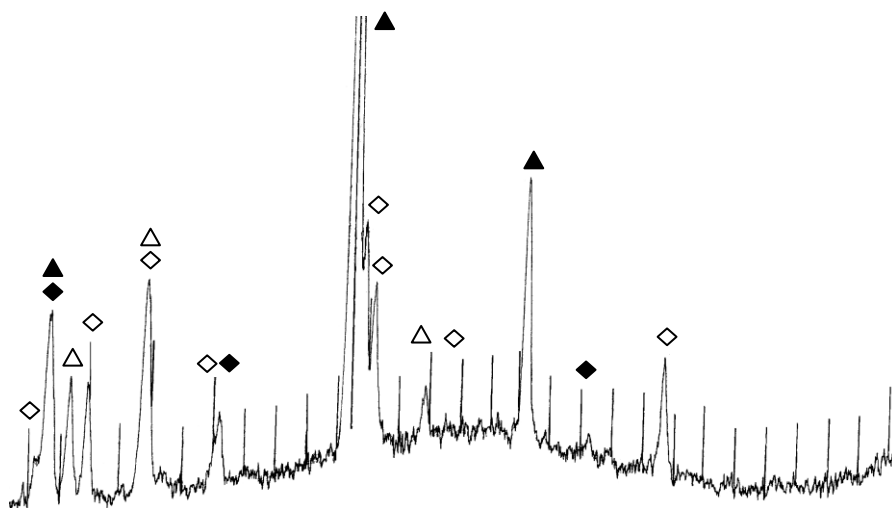


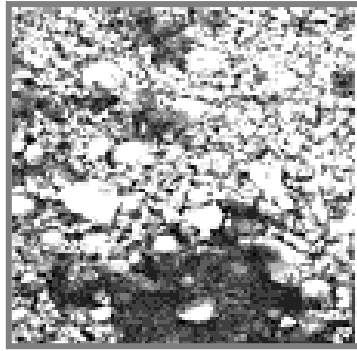
Рисунок 4.11 – Рентгенограма кам'яно-керамічного матеріалу:

◇ – муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); ▲ – кварц (SiO_2);

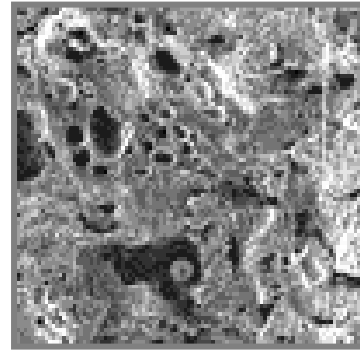
△ – гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); ◆ – герциніт (FeAl_2O_4)

Основними фазами випалених матеріалів є муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), герциніт (FeAl_2O_4), кварц (SiO_2), гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) та склофаза (гало на рентгенограмі). Наявність мулітової та герцинітової кристалічних фаз обумовлюють високі показники міцності та хімічної стійкості отриманих матеріалів, а утворення підвищеної кількості склофази забезпечує максимальний рівень спікання виробів.

Тонка структура випалених зразків досліджувалась з використанням оптичної мікроскопії. На рис. 4.12 наведено фотознімки структури отриманих кам'яно-керамічних матеріалів.



a



б

Рисунок 4.12 – Мікроструктура дослідних зразків (х 60)
a – клінкерні вироби на основі нововолинських відходів;
б – тонкокам'яні вироби на основі чумаковських відходів

За даними петрографічних досліджень, зразок клінкерних грубокерамічних виробів складається з зерен продуктів випалу глинистих мінералів та реліктових зерен кварцу, щільно оточених скловидною фазою з показником світлозаломлення $N_{\text{сер}} < 1,52$. Кількість скловидної речовини становить від 15 до 20 %. З підвищенням дисперсності вихідних вуглевідходів при отриманні тонкокам'яних виробів спостерігається збільшення кількості скловидної фази до 30 ÷ 40 % та підвищення ступеня розчинення в ній реліктових кристалічних компонентів (кварцу та продуктів випалу глинистих мінералів). Це підтверджує той факт, що скловидна фаза містить включення реліктів, розмір яких не перевищує 3 ÷ 6 мкм.

Слід зазначити, що у випадку, якщо рекомендований режим випалу не додержується, в структурі матеріалу, що формується, спостерігається виникнення численних крупних та дрібних пор (50 ÷ 60 мкм та 10 ÷ 20 мкм відповідно). Це ще раз підтверджує необхідність додержання встановлених оптимальних технологічних параметрів випалу. Зразки кам'яно-керамічних матеріалів, випалені з виконанням цих вимог, характеризуються щільною структурою, що пояснює їх високі показники міцності, морозостійкості та водонепроникності.

4.4. Розроблення технологій кам'яно-керамічних виробів

4.4.1. Технологія клінкерної будівельної кераміки

Проведені дослідження складу та властивостей вуглевідходів, а також вивчення процесів, що відбуваються при їх термічній обробці, дозволили обрати найбільш ефективну технологію їх переробки з метою отримання фасадного і мостового клінкеру та визначити найбільш перспективні види вуглевідходів, придатні для використання як основної сировини.

Встановлено, що відходи поточного виходу Чумаковської ЦЗФ та відходи поточного виходу Нововолинської шахти після попереднього подрібнення до розмірів часток $\sim 40\div 60$ мкм можуть використовуватись при виготовленні клінкерної цегли методом напівсухого пресування. Технологічна схема виготовлення клінкерної цегли за напівсухим методом наведена на рис. 4.13.

У цьому випадку подрібнення відходів має відбуватись сухим способом з використанням кульових або стрижневих млинів. Ступінь подрібнення вуглевідходів оцінюється проходженням матеріалу крізь сито № 004, залишок на якому не має перевищувати 3 %. Зволоження подрібненого матеріалу відбувається у шнековому змішувачі з перфорованою решіткою, де порошок вуглевідходів гранулюється, що є необхідним для наступного якісного пресування. Пресування напівфабрикатів з прес-порошку з вологістю $6 \div 7$ % має здійснюватись на гідравлічних пресах, в яких наростання тиску відбувається повільно, що попереджає виникнення розшарування пресовки.

Оскільки вологість напівфабрикатів, відформованих напівсухим пресуванням, є незначною, потреби в організації сушіння в спеціальному тепловому агрегаті немає. В цьому випадку досушування напівфабрикатів відбувається на початковій стадії випалу (при прогріванні виробів). Випал виробів, відсаджених на вагонетки, має здійснюватись в тунельній печі за спеціальним режимом (див. підрозділ 4.2.3).

При використанні пластичного формування виробів, їх властивості, які

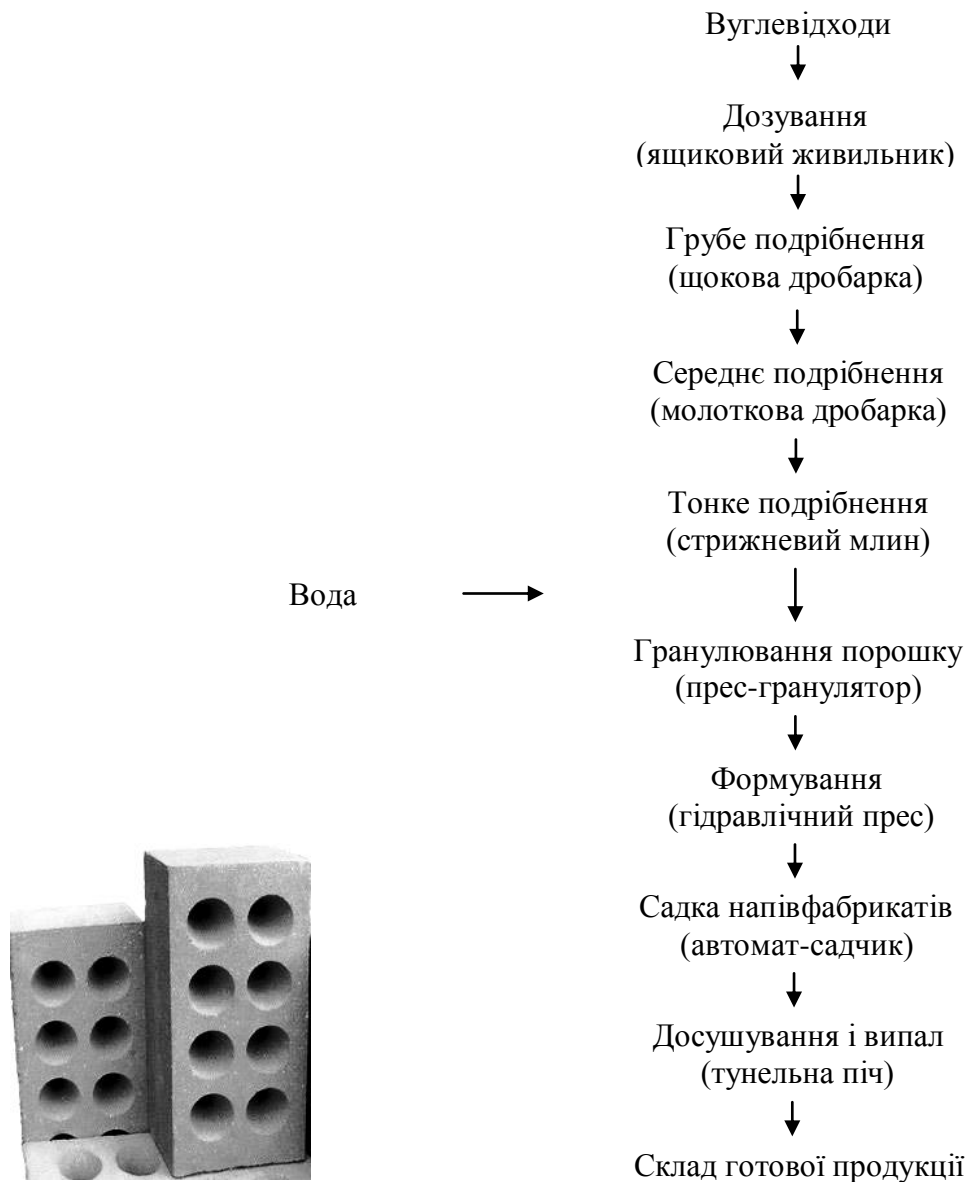


Рисунок 4.13 – Технологічна схема виготовлення клінкерної цегли способом напівсухого пресування

обумовлені рівнем спікання, є дещо вищими в порівнянні з виробами, виготовленими напівсухим пресуванням за тих же температур. Випал клінкеру за температури 1050 °С дозволяє отримати стінові клінкерні вироби; при підвищенні температури випалу до 1100 °С рівень їх міцності зростає (межа міцності при стиску понад 80 МПа), що дозволяє використовувати їх як клінкерні вироби для мощення доріг (мостовий клінкер).

У разі, якщо виробництво орієнтоване на пластичний спосіб

формування виробів, пластичну масу слід отримувати за сухим способом шляхом зволоження попередньо подрібнених вуглевідходів у двовальному змішувачі до нормальної робочої консистенції, яка відповідає вологості 20 ÷ 22 %. При цьому, враховуючи невисоку пластичність продуктів тонкого подрібнення вуглевідходів, слід дещо покращити формувальні властивості маси шляхом додавання пластифікуючої добавки (наприклад, 3 % бентоніту). В якості формуючого обладнання при формуванні виробів методом екструзії доцільно використовувати стрічковий вакуум-прес. Тиск пресування має становити не менше 30 бар. При виході брусу з екструдера він автоматично розрізається на окремі цеглини, які вкладаються автоматом-садчиком на вагонетки та спрямовуються до тунельного або камерного сушила, а потім до тунельної печі. Залишкова вологість після сушіння не має перевищувати 2 %. Максимальна температура випалу становить 1100 °С. Як було встановлено раніше, режим випалу виробів на основі вуглевідходів повинен мати витримку 3 год за температури 500 °С.

Технологічна схема виготовлення клінкерної цегли з відходів вуглевидобування за пластичним методом наведена на рис. 4.14. Запропонована технологія передбачає тонке подрібнення вуглевідходів, приготування технологічної суміші з додаванням бентоніту, зволоження суміші для отримання пластичної маси, формування напівфабрикату, сушіння та випал виробів, який має здійснюватись за спеціальним режимом.

4.4.2. Технологія тонкокам'яних виробів

Для виготовлення тонкокам'яних виробів доцільно використовувати шлікерний спосіб формування. Шлікерне лиття напівфабрикатів вимагає застосування розріджуючих добавок, оскільки вуглевідходи містять SO_3 в кількості ≥ 1 мас. %, що збільшує тиксотропність суспензій. Технологічна схема виготовлення тонкокам'яних виробів за цим методом наведена на рис. 4.15. Технологія передбачає грубе подрібнення вуглевідходів, виготовлення шлікеру тонким мокрим помелом відходів в кульовому млині з додаванням

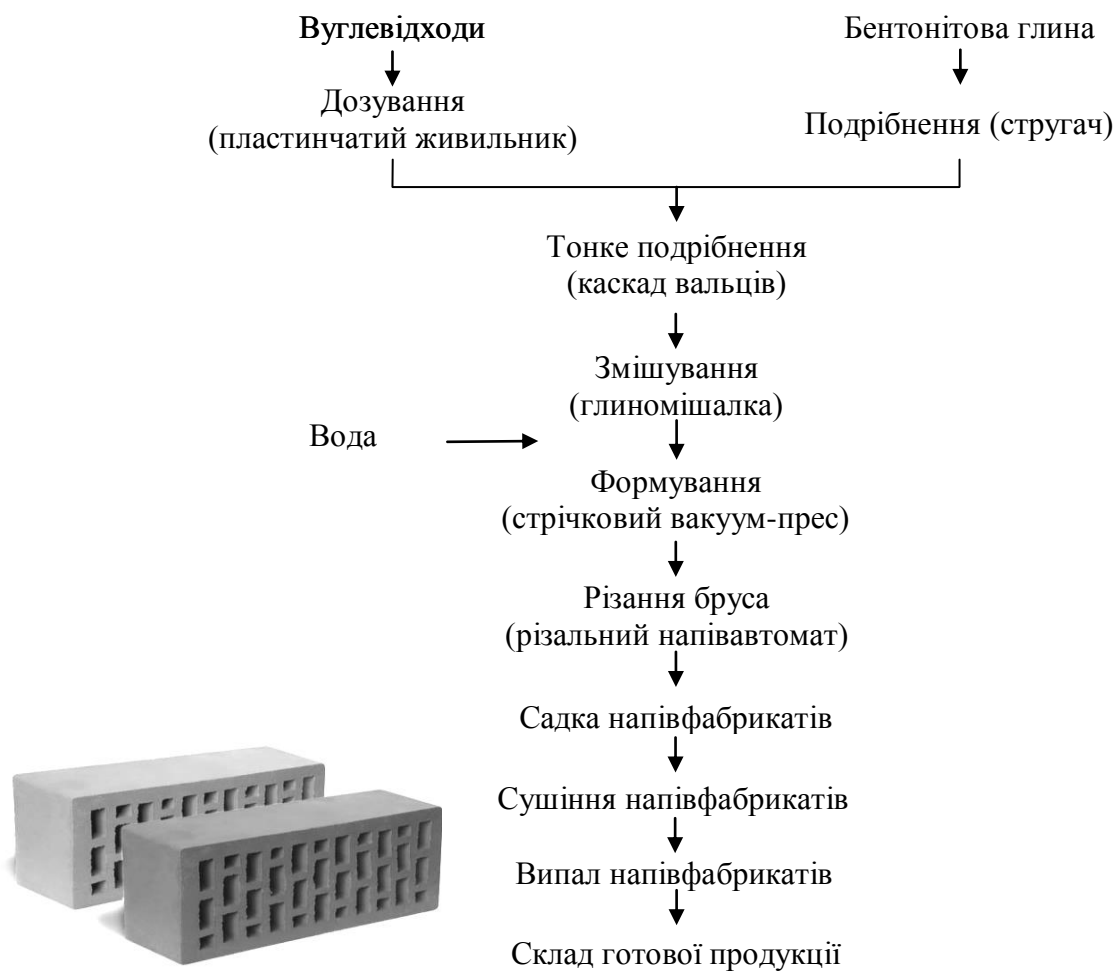


Рисунок 4.14 – Технологічна схема виготовлення клінкерної цегли пластичним методом

лігносульфоната натрію в кількості 0,325 % (понад 100 % на суху речовину), лиття шлікерів в гіпсові форми, сушіння та наступний випал в тунельній печі за спеціальним режимом. Розроблена технологія дозволяє отримати бездефектні зразки з високим ступенем спікання та властивостями, що задовольняють вимоги до кам'яно-керамічних виробів господарчо-побутового призначення. Тонкокам'яні вироби мають красивий шоколадний колір та характеризуються гладкою напівматовою поверхнею, водопоглинанням 0,1 % і високими показниками міцності (межа міцності при стиску від 95 до 120 МПа, межа міцності при згині від 15 до 20 МПа).

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать про перспективність використання відходів вуглевидобування в технології

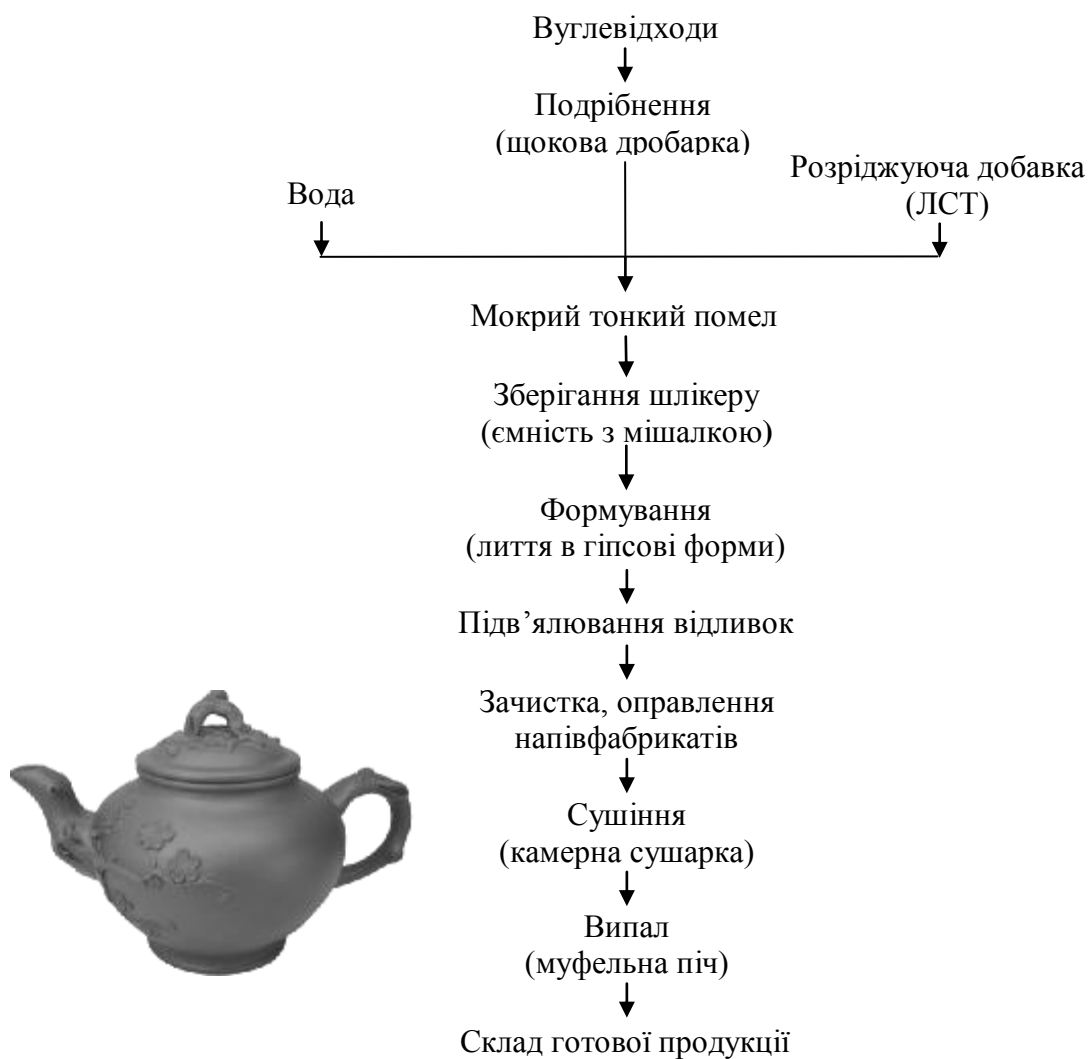


Рисунок 4.15 – Технологічна схема виготовлення тонкокам'яних виробів господарчо-побутового призначення

кам'яно-керамічних виробів різного функціонального призначення.

Встановлена можливість використання методу шлікерного лиття при виготовленні виробів тонкокам'яної кераміки з відходів вуглевидобування. Визначено тип розріджуючих добавок, що дозволяють стабілізувати текучість та зменшити тиксотропію шлікерів. Оптимізовано реологічні властивості шлікерів, виготовлених на основі вуглевідходів. Встановлено, що добавка 0,325 % лігносульфонату натрію понад 100 % на суху речовину забезпечує необхідні параметри текучості та загуснення шлікерів для лиття напівфабрикатів тонкокам'яних виробів.

Дослідження процесів, що супроводжують термообробку виробів на основі вуглевідходів, дозволили скоротити цикл випалу за рахунок прискорення окиснення вуглецю, що міститься у відходах, та встановити оптимальний режим випалу щільноспечених виробів.

Розроблено технології виготовлення клінкерних виробів за пластичним та напівсухим методом формування та тонкокам'яних виробів методом шлікерного лиття в пористі форми; надано практичні рекомендації, які дозволяють отримати якісні вироби з використанням вуглевідходів як основної сировини.

Позитивні висновки, одержані під час лабораторно-промислових випробовувань розроблених технічних рішень, підтвердили доцільність застосування відходів вуглевидобування в технології кам'яно-керамічних виробів господарчо-побутового призначення і клінкерних будівельних виробів. Впровадження результатів роботи дозволить не лише знизити собівартість виробництва щільноспечених керамічних виробів та одержати високоякісні конкурентоздатні керамічні вироби, а й вирішити питання утилізації багатомільйонних техногенних утворень, які є результатом багаторічної роботи підприємств вуглевидобувної промисловості. Отримані знання про процеси структуро- і фазоутворення означених вище матеріалів і факторів, що їх обумовлюють, сприятимуть розробці теоретичних основ технології кам'яно-керамічних матеріалів при використанні як основної сировини відходів вугільної промисловості.

Більш докладно результати основних досліджень авторів монографії в даному науковому напрямку наведено в роботах [39, 60–64].

ГЛАВА 5. ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ ВІДХОДІВ ФЛОТАЦІЙНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ В ТЕХНОЛОГІЇ ФАСАДНОЇ КЕРАМІКИ

5.1. Оцінка технологічної ефективності застосування різних способів зневуглецювання відходів

5.1.1. Обґрунтування вибору способу мінімізації вуглецевого компонента

Труднощі освоєння виробництва керамічних матеріалів, отримуваних з використанням відходів флотаційного збагачення вугілля, обумовлені високим вмістом у них вуглецю, що перешкоджає одержанню бездефектних виробів при використанні таких відходів у значних кількостях. За даними щодо технічного складу відходів вуглезбагачення, у відходах Моспінської фабрики вуглець міститься в кількості 23,6 %, у відходах Комендантської фабрики – 44,4 %. Такий високий вміст вуглецю у відходах призводить до необхідності застосування спеціальних технологічних заходів щодо зменшення вмісту в них органічної складової для досягнення рівня властивостей продуктів їх випалу, необхідних для фасадної кераміки.

Як свідчать літературні дані [36, 38, 65, 66], до таких заходів, які використовуються на різних етапах технології і які спрямовані на зневуглецювання відходів і напівфабрикатів, можна віднести такі:

- 1) використання спеціальних подовжених багатоступеневих режимів випалу;
- 2) створення та підтримання окисного середовища всередині теплового агрегату при випалі виробів;
- 3) використання у шихті окислювачів;
- 4) надання розгалуженої і/чи тонкостінної форми виробам;
- 5) зменшення кількості відходів у шихті шляхом додавання іншого сировинного матеріалу;
- б) зменшення вмісту вуглецю у відходах за рахунок проведення їх попередньої механо-термічної підготовки.

Окрім означених заходів, можна також застосовувати класифікацію

відходів для отримання крупної фракції з меншим вмістом вуглецю – прийом, який використовується безпосередньо на збагачувальних фабриках [65, 67, 68]. На наш погляд, доцільно було б використовувати напівсухе пресування напівфабрикатів, яке збільшує їх газопроникність, за рахунок чого забезпечується кращий доступ кисню всередину виробу і відповідно краще вигорання вуглецю.

Кожен із перелічених вище заходів має певні недоліки. Так, перший спосіб є енерговитратним через збільшення тривалості випалу. Він навряд чи є доцільним для багатовуглецевих відходів, враховуючи дані про те, що збільшення вмісту вуглецю на 1 % понад 15 % збільшує тривалість випалу на 1,5 ÷ 2 год [67, 68]. Другий спосіб є небезпечним з точки зору виникнення неконтрольованого виділення тепла під час випалу через значний тепловий ефект екзотермічної реакції окиснення вуглецю. Для підприємства це означає ризик втратити не тільки продукцію, але й сам теплотехнічний агрегат. Третій спосіб пов'язаний із використанням коштовних окислювачів. Недоліком четвертого способу є те, що він не завжди прийнятний з тієї причини, що для окремих виробів їх вигляд і розміри є чітко визначеними і не передбачають розгалуженої і тонкостінної форми.

Усі означені вище заходи, спрямовані на мінімізацію органічного компонента у відходах, не можуть бути однаково ефективними при їх застосуванні в технологіях різних видів фасадної кераміки. Тому значний практичний інтерес становить розроблення «універсальних» заходів, які б були однаково ефективними у будь-якій з означених технологій і могли б використовуватися на різних етапах технологічного процесу. З цієї точки зору з наведеного вище переліку технологічних заходів найбільш прийнятними можуть бути ті з них, які пов'язані з використанням спеціальних режимів випалу, напівсухого пресування напівфабрикатів і попередньої термічної обробки відходів на етапі їх підготовки у виробництво. Тому далі було досліджено ефективність кожного з обраних заходів мінімізації вуглецевого компонента у відходах при їх застосуванні в технології фасадної кераміки.

5.1.2. Дослідження впливу режимів випалу відходів на їх випалювальні властивості

Для оцінки впливу різних режимів випалу на властивості керамічних матеріалів були сформовані зразки, які повністю склалися з відходів флотачії, подрібнених до тонини, що забезпечує проходження крізь сито № 05. Додатково було поставлено задачу оцінити вплив способу формування на властивості зразків, для чого вони були відформовані способами пластичного формування і напівсухого пресування.

Випал зразків проводився за трьома різними режимами, які обиралися, виходячи з того припущення, що подовження загальної тривалості випалу має сприяти більш повному вигорянню органічного компонента відходів і позитивно відобразитися на властивостях продуктів їх випалу. Досліджувані режими відрізнялися характером нагрівання, швидкістю підвищення температури і загальною тривалістю випалу за умови однакової ізотермічної витримки за максимальної температури (1 год). Температура випалу зразків, яку обирали на основі даних про випалювальні властивості чистих відходів, становила 1030 °С. Така температура знаходиться всередині інтервалу спікання моспінських відходів і є трохи нижчою (на 20 °С) за температуру перепалу зразків комендантських відходів. У графічному вигляді застосовані режими випалу наведено на рис. 5.1.

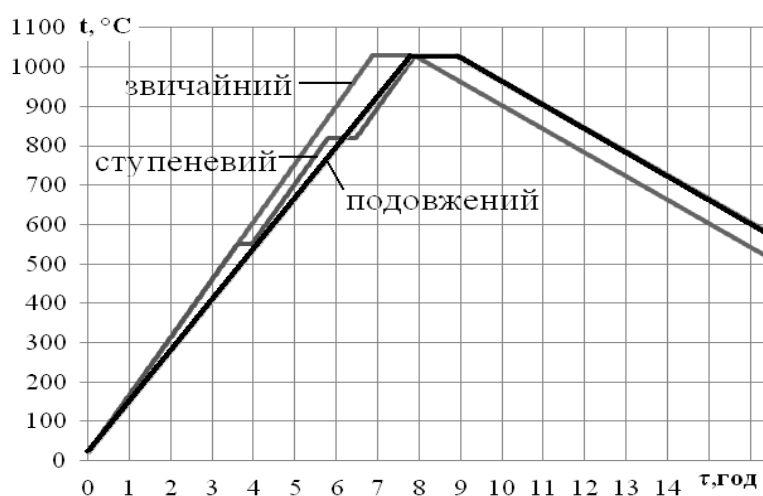


Рисунок 5.1 – Режими випалу відходів вуглезбагачення

Зразки були поділені на групи залежно від застосованого режиму випалу. Зразки з шифром «З» були випалені за звичайним режимом, який передбачав їх нагрівання до максимальної температури випалу зі швидкістю 2,45 град/хв, витримку за максимальної температури протягом 1 год і повільне охолодження до температури 50 °С з нерегульованою швидкістю (приблизно 1 град/хв.). Зразки з шифром «С» проходили термічну обробку за багатоступеневим режимом, який відрізнявся від звичайного тим, що під час нагрівання зразків відбувалася їх ізотермічна витримка протягом 20 і 40 хв за температур 550 і 820 °С відповідно. Означені температури були встановлені за результатами термічного аналізу відходів і для обох з них вони є усередненими температурами і такими, що відповідають етапу вигорання легких сполук вуглеводнів (550 °С) та етапу початку вигорання коксового залишку (820 °С). Швидкість нагрівання зразків становила 2,45 град/хв – так само, як і при звичайному випалі. Як альтернативу ступеневому режиму було розглянуто так званий подовжений режим випалу (шифр зразків «П»). Особливість цього режиму полягала в тому, що тривалість етапу нагрівання зразків була однаковою з аналогічним етапом ступеневого режиму, але ізотермічні витримки при цьому були відсутні. Швидкість підвищення температури на етапі нагрівання зразків була повільною (2,15 град/хв). Таким чином, загальна тривалість звичайного режиму випалу разом зі стадією охолодження становила 24 години, а ступеневого та подовженого – 25 годин.

Результати дослідження технічних властивостей продуктів випалу відходів, отриманих за звичайним, ступеневим та подовженим режимами, наведені в табл. 5.1. Аналізуючи ці результати у взаємозв'язку з режимами випалу зразків, можна побачити, що значення усіх властивостей для моспінських відходів знаходиться приблизно на одному рівні, і лише матеріали, випалені за багатоступеневим режимом, мають декілька кращі показники усіх дослідних властивостей. Загальна тенденція до покращення властивостей простежується для зразків з комендантських відходів при використанні звичайного режиму випалу. Найбільшу густину та механічну

Таблиця 5.1 – Властивості керамічних зразків, отриманих з відходів вуглезбагачення

| Шифр зразків | Спосіб формування зразків | Властивості зразків моспінських / комендантських відходів | | | | |
|--------------|---------------------------|---|------------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | | водопоглинання, % | середня густина, кг/м ³ | пористість відкрита, % | межа міцності при стиску, МПа | межа міцності при згині, МПа |
| З | пластичний | 25,8 / 26,6 | 1300 / 1300 | 33,5 / 34,6 | 15,2 / 6,4 | 5,3 / 1,6 |
| | напівсухий | 24,2 / 29,2 | 1370 / 1280 | 33,2 / 37,4 | 16,8 / 6,1 | 4,3 / 1,3 |
| С | пластичний | 23,7 / 55,2 | 1270 / 920 | 30,1 / 50,8 | 17,6 / 3,6 | 7,4 / 1,3 |
| | напівсухий | 24,5 / 42,4 | 1340 / 1090 | 32,8 / 46,2 | 18,1 / 4,1 | 8,2 / 1,7 |
| П | пластичний | 26,4 / 61,0 | 1260 / 870 | 33,3 / 53,1 | 15,8 / 3,4 | 5,8 / 1,2 |
| | напівсухий | 26,1 / 55,0 | 1360 / 950 | 35,5 / 52,3 | 14,2 / 2,0 | 6,6 / 1,2 |

міцність мають зразки, отримані саме за таким режимом. Ця тенденція простежується для усіх без виключення властивостей зразків, в тому числі отриманих різними способами формування. У той же час зразки відходів, отримані за звичайним режимом, характеризуються низьким рівнем вигорання органічного компонента, що призводить до утворення «чорної серцевини» всередині зразків. В даному випадку «чорна серцевина» виконує роль заповнювача керамічної оболонки, займаючи внутрішній об'єм зразка, що ущільнює і певним чином зміцнює матеріал. Незважаючи на кращі властивості дослідних зразків, при використанні звичайного режиму випалу утворення власне керамічного тіла не відбувається.

При використанні ступеневого та подовженого режимів випалу вуглець вигоряє більшою мірою, але це призводить до утворення високопористої структури матеріалів і негативним чином позначається на властивостях зразків. У той же час, порівнюючи між собою саме ці режими термообробки, ступеневий режим з додатковими витримками при нагріванні зразків є більш ефективним з точки зору кращого вигорання вуглецю і формування кращого рівня властивостей керамічних матеріалів. Це підтверджують порівняно менші значення водопоглинання, пористості та менша кількість «чорної серцевини» у зразках, а також більші значення їх механічної міцності.

Таким чином, отримані дані свідчать про те, що, з одного боку, для кращого вигорання вуглецю з відходів при їх випалі необхідні спеціальні і більш тривалі за часом режими термічної обробки. Ці режими при збільшенні часу нагрівання лише на одну годину дозволяють зменшити прояви «чорної серцевини» і сприяють утворенню власне керамічного матеріалу. З іншого боку, властивості отриманих зразків показують, що навіть при використанні таких режимів все одно утворюється високопориста структура матеріалів з низькою механічною міцністю. Порівнюючи між собою усі три режими випалу, можна зробити висновок, що жоден з них, незважаючи на добову тривалість, не дозволяє отримати властивостей матеріалів, необхідних для фасадної кераміки. Це свідчить про те, що для досягнення заданого ступеня спікання матеріалів (водопоглинання менше 12 %) необхідно використовувати ще більш тривалі за часом режими випалу, що суперечить вимогам енергозбереження, або використовувати альтернативні і менш енергоємні способи мінімізації органічного компонента у відходах. Окрім того, загальний низький рівень фізико-механічних властивостей зразків свідчить про необхідність використання глинистого компонента, що буде пропорційно зменшувати кількість вуглецю в масі. Порівнюючи між собою ступінь впливу режимів випалу та способу формування на властивості зразків, можна зазначити, що спосіб формування, як технологічний фактор, є менш значимим і може використовуватися як додатковий технологічний прийом для підвищення ефективності вигорання органіки в матеріалах.

5.1.3. Дослідження впливу попередньої термічної обробки відходів на їх випалювальні властивості

Одним із технологічних способів мінімізації вуглецевого компонента у відходах є їх термічна обробка на етапі підготовки цієї органо-мінеральної сировини у виробництво. На нашу думку, використання у складах керамічних мас підготовлених таким чином відходів завдяки попередньому видаленню з них органічної складової дозволить проводити наступний випал

напівфабрикатів за звичайним режимом випалу чи навіть прискорити цей процес. При використанні попередньої термічної обробки відходів важливим питанням є визначення температур найбільш ефективного видалення органіки і встановлення впливу режиму попередньої термічної обробки на властивості керамічних матеріалів. Вирішенню саме цих питань був присвячений даний етап дослідження.

Методика дослідження полягала в тому, що обидва відходи вуглезбагачення, пропущені крізь сито № 3, спочатку проходили термічну обробку протягом 20-ти хвилин за двох різних температур. Так звана «низькотемпературна обробка» відбувалася за температур 530 і 580 °С для моспінських і комендантських відходів відповідно, які за результатами їх термічного аналізу відповідають максимальним швидкостям вигорання легких сполук (перший екзотермічний ефект на термограмах відходів). Так звану «високотемпературну обробку» обидва відходи проходили за температури 820 °С, яка відповідає другому етапу вигорання органіки (коксового залишку). Відповідно до температур попередньої обробки термооброблені відходи були умовно названі «низькотемпературними» і «високотемпературними». Такі відходи далі подрібнювалися до повного проходження крізь сито № 05. З отриманих порошків методами пластичного формування та напівсухого пресування формували зразки, які далі випалювалися за звичайним і прискореним режимами (рис. 5.2).

Зразки були поділені на групи залежно від режиму попередньої термообробки відходів та застосованого в подальшому режиму випалу. Зразки, які склалися з відходів, що пройшли попередню низькотемпературну обробку та були випалені за звичайним режимом, мали лабораторний шифр «НЗ», а зразки, випалені за прискореним режимом – шифр «НП». Згідно з цією ж логікою зразки, отримані з відходів, попередньо оброблених за високої температури 820 °С, які були випалені за звичайним режимом, мали лабораторний шифр «ВЗ», а зразкам, випаленим за прискореним режимом, був присвоєний шифр «ВП».

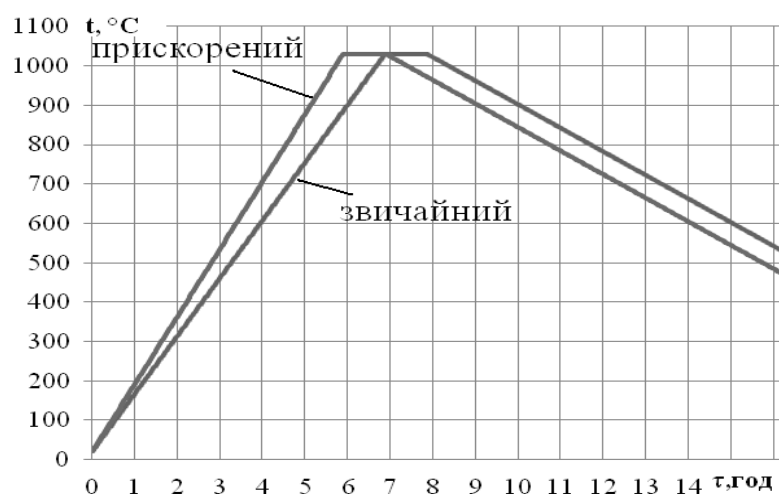


Рисунок 5.2 – Режими випалу термічно оброблених відходів вуглезбагачення

Слід зазначити, що попередня термічна підготовка відходів сприяла погіршенню («низькотемпературні» відходи) чи повному зникненню пластичних властивостей порошоків («високотемпературні» відходи). Тому отримання зразків з таких матеріалів пластичним формуванням було ускладнене, але все одно виконане для порівняльного аналізу властивостей зразків, отриманих за двома способами формування. Для випалених зразків визначалися їх основні фізико-механічні показники (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Властивості керамічних зразків, отриманих з термічно оброблених відходів

| Шифр зразків | Спосіб формування зразків | Властивості зразків моспінських / комендантських відходів | | | | |
|--------------|---------------------------|---|------------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | | Водопоглинання, % | Середня густина, кг/м ³ | Пористість відкрита, % | Межа міцності при стиску, МПа | Межа міцності при згині, МПа |
| НЗ | пластичний | 7,4 / 43,1 | 1890 / 1060 | 14,0 / 45,7 | 36,8 / 3,8 | 4,4 / 1,5 |
| | напівсухий | 7,3 / 32,7 | 1930 / 1300 | 14,1 / 42,5 | 43,0 / 6,9 | 14,8 / 1,6 |
| ВЗ | пластичний | 16,5 / 61,8 | 1640 / 880 | 27,1 / 54,4 | 27,0 / 2,0 | 9,0 / 0,4 |
| | напівсухий | 16,5 / 54,4 | 1590 / 960 | 26,2 / 52,2 | 26,0 / 1,6 | 3,9 / 0,6 |
| НП | пластичний | 18,4 / 44,4 | 1610 / 1050 | 29,6 / 46,6 | 27,1 / 3,7 | 4,4 / 1,6 |
| | напівсухий | 10,4 / 33,1 | 1830 / 1250 | 19,0 / 41,4 | 46,0 / 6,0 | 14,5 / 1,9 |
| ВП | пластичний | 18,4 / 47,2 | 1530 / 1040 | 28,2 / 49,1 | 23,7 / 1,0 | 3,2 / 0,5 |
| | напівсухий | 14,8 / 63,8 | 1610 / 780 | 23,8 / 49,8 | 28,1 / 1,0 | 6,1 / 0,9 |

З даних цієї таблиці можна побачити позитивний вплив низькотемпературної підготовки відходів на властивості зразків груп НЗ і НП, які мають більші значення густини та механічної міцності у порівнянні зі зразками, отриманими з «високотемпературних» відходів (групи ВЗ і ВП). Ця тенденція простежується на обох відходах для всіх властивостей зразків з попередньою низькотемпературною обробкою відходів. Різницю у спіканні тих самих відходів, але оброблених за різних температур, можна пояснити впливом температури на мінеральну частину відходів, яка при випалі має утворювати тіло керамічного матеріалу. Так, при низькотемпературній обробці відходів, окрім видалення з них органічної складової відбувається часткова дегідратація глинистих мінералів. Це певним чином активує мінеральну частину відходів і сприяє кращому спіканню при наступному випалі. За високотемпературної обробки (820 °С) глиниста речовина перетворюється на шамот, який погано ущільнюється при формуванні та є неактивним з точки зору спікання, що не дає змогу отримати щільний і міцний керамічний матеріал.

Як можна побачити з табл. 5.2, для обох відходів також простежується позитивний вплив способу напівсухого пресування на усі властивості. Але все одно їх рівень є недостатнім для фасадної кераміки. Необхідного рівня властивостей досягнуто тільки на моспінських відходах. Окрім того, лише ці ж самі зразки мали задовільний зовнішній вигляд, а зразки з комендантських відходів мали велику кількість дефектів (тріщини, виплавки).

Таким чином, за результатами проведених досліджень встановлено, що попередня термічна підготовка відходів як низькотемпературна (530 і 580 °С), так і високотемпературна (820 °С), дозволяє суттєво покращити фізико-механічні властивості керамічних матеріалів на їх основі у порівнянні зі зразками, отриманими з «сирих» (нетермооброблених) відходів. При проведенні попередньої термічної підготовки відходів з'являється можливість скорочення часу основного випалу напівфабрикатів без погіршення кінцевих властивостей керамічних матеріалів. У той же час

порівняльний аналіз властивостей зразків показав, що термічна обробка відходів за температури 820 °С погіршує фізико-механічні показники керамічних матеріалів за причини більшої «шамотизації» відходів, що приводить до слабкого ущільнення напівфабрикатів як при їх формуванні, так і при наступному випалі. Напроти, низькотемпературна попередня обробка відходів (530 °С для моспінських і 580 °С для комендантських) сприяє утворенню більш щільної і міцної структури керамічних матеріалів, про що свідчать нижчі значення їх водопоглинання і відкритої пористості при більшій механічній міцності. Враховуючи в цілому позитивний вплив термічної підготовки відходів на властивості керамічних зразків, можна зробити висновок про доцільність використання цього технологічного прийому як універсального заходу зневуглецювання відходів при їх застосуванні в технології фасадної кераміки.

При цьому слід взяти до уваги, що попередня термічна обробка відходів значно погіршує формувальні властивості технологічних сумішей, що виключає пластичне формування мас на основі термооброблених відходів. У такому разі єдиним прийнятним способом формування стає напівсухе пресування напівфабрикатів за умови додаткового використання у прес-порошках глинистого компонента як зв'язки. У зв'язку з цим важливим питанням є вивчення впливу глинистої добавки на випалювальні властивості термооброблених відходів при їх застосуванні як основної сировини у кількості більше 60 мас. %.

5.1.4. Вивчення впливу глинистої добавки на випалювальні властивості термічно оброблених відходів

Дослідні відходи вуглезбагачення мають бути основною сировиною, тобто їх кількість в шихті має становити не менше 60 мас. %, відповідно кількість глинистого компоненту не може перевищувати 40 мас. %. Для досліджень були взяті дві комбінації відходів з глинистою добавкою у кількості 20 і 40 мас. %, в якості якої використовували полімінеральний

легкотопкий суглинок Клинівського родовища Донецької області.

Відходи для досліджень готували так, як і при попередніх дослідженнях (див. пункт 5.1.3), а глинисту породу подрібнювали до повного проходження крізь сито № 2. Отримані порошки з вологістю 10 % формували напівсухим пресуванням на лабораторному пресі з двобічним стиском. Зразки на основі комбінацій термооброблених відходів із суглинком випалювали за звичайним і прискореним режимами (рис. 5.2). Зразки на основі суглинка з відходами, попередньо обробленими протягом 20 хв за низьких температур (530 і 580 °С для моспінських і комендантських відходів відповідно), які випалювалися за звичайним режимом, мали лабораторний шифр «НЗГ». Зразкам, випаленим за цим же режимом, але на основі комбінацій суглинка з «високотемпературними» відходами (температура попередньої обробки 820 °С), присвоєно лабораторний шифр «ВЗГ». Зразки з шифрами «НПГ» і «ВПГ» відрізнялися від зазначених вище тим, що їх випал проводили за прискореним режимом. Властивості отриманих таким чином керамічних матеріалів (температура випалу 1030 °С) наведено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Властивості матеріалів, отриманих на основі комбінацій суглинка і відходів вуглезбагачення з різною термічною підготовкою

| Шифр зразків | Кількість глини в масах, мас. % | Властивості зразків моспінських / комендантських відходів | | | | |
|--------------|---------------------------------|---|------------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | | Водопоглинання, % | Середня густина, кг/м ³ | Пористість відкрита, % | Межа міцності при стиску, МПа | Межа міцності при згині, МПа |
| НЗГ | 20 | 8,6 / 30,1 | 1850 / 1330 | 15,9 / 40,0 | 46,3 / 7,1 | 9,6 / 2,2 |
| | 40 | 12,1 / 28,5 | 1740 / 1350 | 21,1 / 38,5 | 41,8 / 7,3 | 8,2 / 2,2 |
| ВЗГ | 20 | 14,2 / 45,7 | 1620 / 1070 | 23,0 / 48,9 | 19,8 / 2,4 | 5,3 / 1,0 |
| | 40 | 16,3 / 39,0 | 1570 / 1160 | 25,6 / 45,2 | 20,2 / 2,5 | 3,6 / 1,2 |
| НПГ | 20 | 12,5 / 30,7 | 1750 / 1300 | 21,9 / 39,9 | 45,7 / 7,3 | 9,1 / 1,5 |
| | 40 | 12,5 / 29,1 | 1720 / 1320 | 21,5 / 38,4 | 34,2 / 7,2 | 5,1 / 2,2 |
| ВПГ | 20 | 25,1 / 49,0 | 1440 / 1030 | 36,1 / 50,5 | 11,9 / 2,4 | 5,5 / 1,2 |
| | 40 | 20,9 / 39,9 | 1510 / 1150 | 31,6 / 45,9 | 11,8 / 2,1 | 2,8 / 1,4 |

За результатами проведеного експерименту встановлено, що додавання

суглинку до порошків термооброблених відходів покращило їх формування та міцність сформованих зразків. За випалювальними властивостями, значення яких наведені в табл. 5.3, видно, що вплив глинистого компоненту не є однозначним. Так, порівнюючи між собою випалювальні властивості термічно оброблених відходів (див. табл. 5.2) з аналогічними властивостями їх комбінацій із суглинком, можна побачити, що мінімальна кількість глинистої добавки (20 мас. %) чинить в основному негативний вплив на випалювальні характеристики моспінських відходів, оброблених за низької температури (530 °С), незалежно від режиму випалу. У той же час використання суглинку у більшій кількості (40 мас. %) за цих самих умов приводить до протилежного результату. При використанні «високотемпературних» моспінських відходів (820 °С) додавання будь-якої кількості суглинку призводить в основному до погіршення властивостей зразків, особливо тих, що отримані за прискореним режимом випалу. Щодо комендантських відходів, як «низькотемпературних», так і «високотемпературних», то їх комбінування із суглинком в усіх випадках приводить до суттєвого покращення всіх випалювальних властивостей.

Такий неоднозначний вплив глинистої добавки та фізико-механічні властивості продуктів випалу комбінацій суглинку з обома термообробленими відходами можна пояснити декількома причинами, основною з яких є все ж таки залишковий вміст вуглецю у підготовлених відходах. Для комендантських термооброблених відходів з більшим вмістом залишкового вуглецю добавка глинистого компонента компенсує розрихлюючу дію продуктів окислення вуглецю і спрацьовує як фактор зміцнення структури матеріалів. Для термооброблених моспінських відходів з меншим вмістом залишкового вуглецю, які здатні досить ефективно спікатися самостійно (див. табл. 5.2), добавка суглинку за рахунок кращого ущільнення напівфабрикатів приводить до відповідного ущільнення їх капілярно-пористої структури, до зменшення кількості пустот для видалення органіки і, з точки зору властивостей, спрацьовує як негативний фактор. Це призводить до висновку

про необхідність відпрацювання оптимальних кількостей глинистої добавки стосовно відходів вуглезбагачення з різною вихідною кількістю вуглецю.

Аналізуючи показники властивостей керамічних зразків з точки зору їх відповідності вимогам, що висуваються до фасадної кераміки, можна побачити, що для зразків на основі обох відходів, які пройшли високотемпературну підготовку (820 °С), рівень водопоглинання та механічних властивостей є неприйнятним для матеріалів такого класу. Це пояснюється їх погіршеним спіканням, що викликано «шамотизацією» відходів при їх термічній підготовці. Використання «низькотемпературних відходів» у комбінації з суглинком дозволило отримати більш якісні матеріали з властивостями фасадної кераміки на основі моспінських відходів і покращити властивості матеріалів на основі комендантських відходів. При цьому прийнятними є обидва використаних режими випалу.

Порівнюючи властивості зразків, отриманих за різними режимами випалу (звичайним та прискореним), можна побачити, що для матеріалів груп НЗГ і НПГ, тобто тих, що отримані з «низькотемпературних» відходів, значення багатьох показників властивостей знаходяться на приблизно однаковому рівні. Це вказує на те, що за умови попередньої низькотемпературної обробки відходів до отриманих з них напівфабрикатів можна застосовувати і прискорені режими випалу, завдяки тому, що процеси видалення залишкового вуглецю та спікання матеріалів відбуваються більш інтенсивно.

Таким чином, оцінка ефективності застосування різних заходів, спрямованих на мінімізацію вмісту вуглецю у відходах, показала, що найбільш доцільним способом їх зневуглецювання є попередня термічна обробка за температур видалення летких сполук та окиснення вуглецю коксового залишку. Такий технологічний прийом виявляється більш ефективним у порівнянні з прийомом збільшення тривалості випалу напівфабрикатів. Однозначний позитивний вплив попередньої термічної обробки відходів на властивості керамічних матеріалів дозволяє розглядати

таку підготовку високовуглецевих відходів як універсальний спосіб їх зневуглецювання при використанні цих техногенних матеріалів як основної сировини в технології фасадної кераміки. Але зважаючи на різний ступінь впливу температури підготовки відходів на властивості керамічних матеріалів, необхідним уявляється проведення досліджень з вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються у відходах під час їх термічної підготовки, у взаємозв'язку із властивостями керамічних матеріалів та їх структурою. Такі дослідження дозволять встановити чинники, що впливають на формування матеріалів із заданими властивостями, з метою подальшого опрацювання технологічних параметрів термічної підготовки, підвищення ефективності і зменшення енергоємності цього технологічного процесу.

5.2. Дослідження фізико-хімічних процесів термічної підготовки відходів та їх впливу на структурно-фазовий склад і властивості керамічних матеріалів

5.2.1. Вивчення кінетики вигорання вуглецю з термічно підготовлених відходів вуглезбагачення під час їх випалу

Позитивний вплив низькотемпературної термічної підготовки відходів на властивості отриманих з них керамічних матеріалів дозволив висунути робочу гіпотезу, яка полягала в тому, що застосування такого технологічного прийому призведе до перетворення відходів на безвуглецеву або маловуглецеву псевдоглинисту сировину з активованою мінеральною частиною, що дасть можливість знизити енергоємність і скоротити тривалість подальшого основного випалу виробів для досягнення необхідного рівня властивостей керамічних виробів. Для підтвердження робочої гіпотези в тій її частині, що стосується скорочення тривалості основного випалу, було проаналізовано вплив попередньої термічної підготовки відходів на швидкість вигорання з них залишкового вуглецю під час подальшого випалу. Дослідження проводилися з використанням термогравіметричного аналізу; кількість залишкового вуглецю у оброблених

відходах оцінювалася непрямо за їх втратами при прожарюванні (в.п.п.).
 Результати такого дослідження наведено на рис. 5.3 і у табл. 5.4.

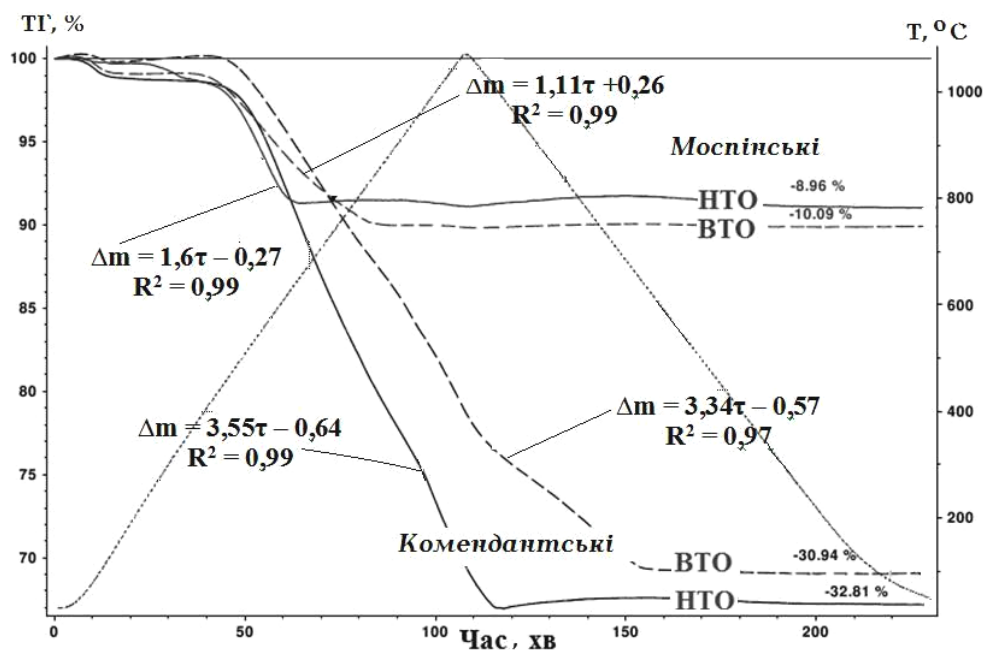


Рисунок 5.3 – Результати термогравіметричного аналізу відходів вуглезбагачення, які пройшли попередню термічну підготовку

Таблиця 5.4 – Вплив термічної підготовки відходів на вміст залишкового вуглецю

| Відходи вуглезбагачення | В.п.п. відходів у вихідному стані, мас. % | Температура попередньої термообробки, °C | Залишкові в.п.п. (в.п.п. термооброблених відходів), мас. % | Час вигорання залишкової органіки, хв |
|-------------------------|---|--|--|---------------------------------------|
| Моспінські | 31,78 | 530 | 11 | 40 |
| | (≈ 32) | 820 | 9 | 55 |
| Комендантські | 53,56 | 580 | 33 | 67 |
| | (≈ 54) | 820 | 31 | 110 |

З наведених даних видно, що термічна обробка відходів, яка проводилася протягом лише 20 хв, привела до помітного і майже однакового зменшення вмісту вуглецю в обох відходах (на 21 ÷ 23 %), як це можна побачити із залишкових втрат при прожарюванні термооброблених відходів (див. табл. 5.4). При цьому видно, що для обох відходів при використанні

низькотемпературної обробки у порівнянні з високотемпературною при майже однаковому рівні залишкової органіки (різниця становить лише 2 %) на 30 ÷ 40 % скорочується час її наступного вигорання і збільшується швидкість цього процесу. Це видно за характером термогравіметричних кривих (рис. 5.3), а також за рівняннями регресії, що ілюструють залежність втрати маси відходів від часу їх термообробки, побудованих для лінійних ділянок кривих ТГ в інтервалі температур вигорання органіки.

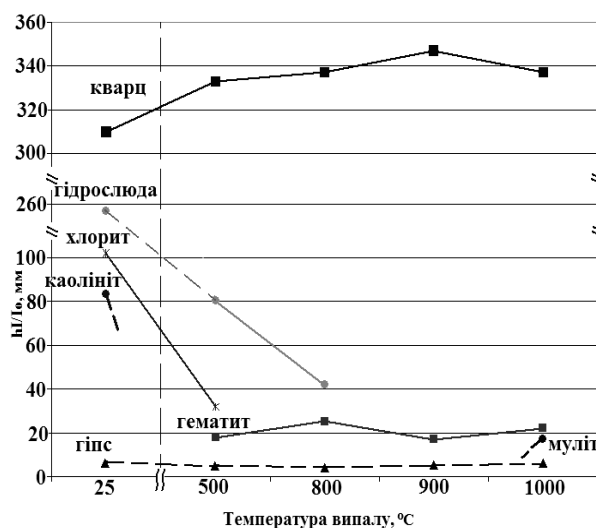
Різну кінетику вигорання залишкового вуглецю з відходів можна пояснити тим, що при їх попередній низькотемпературній обробці відбувається видалення летких сполук і лише часткове окислення вуглецю з утворенням напівкоксу, а попередня високотемпературна обробка приводить до коксування залишкового вугілля та до уповільнення його наступного вигорання. У свою чергу, однією з причин коксування залишкового вуглецю у «високотемпературних» відходах є початкове спікання мінеральної частини відходів з поверхні кожної часточки (до речі зауважити, що відходи підлягали термічній обробці у порошкоподібному стані). З поверхні кожної часточки відходів органічна речовина частково видалялася, а всередині залишався вуглець, який за умови дефіциту кисню мав усі передумови для перетворення на напівкокс або кокс. Останній в подальшому потребує більш високої температури для горіння, а цей процес є тривалішим за часом.

Отже, проведені дослідження кінетики вигорання залишкового вуглецю з термооброблених відходів під час їх наступного випалу дозволили встановити більшу швидкість видалення залишкової органіки з відходів, які пройшли низькотемпературну підготовку. Різна швидкість вигорання залишкової органіки пояснюється різним ступенем перетворення вуглецю при попередній термічній підготовці відходів, а саме перетворенням вихідного вугілля на напівкокс при низькотемпературній підготовці (530 і 580 °С) і його коксуванням при високотемпературній підготовці (820 °С), що приводить до уповільнення його наступного вигорання. Встановлені кінетичні параметри процесу вигорання залишкової органіки з відходів

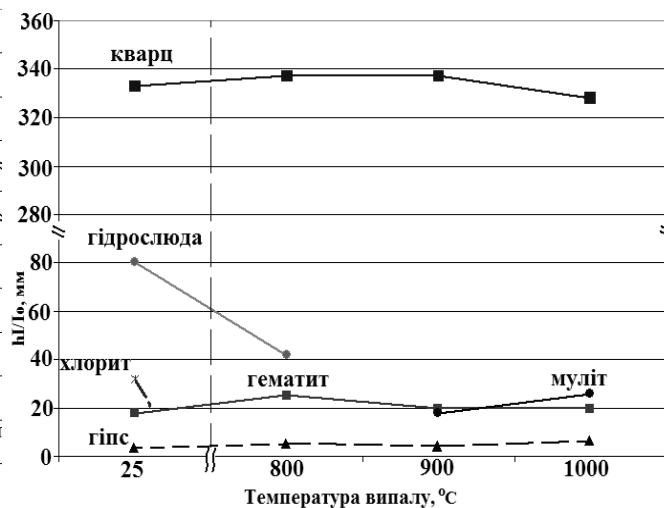
свідчать на користь використання їх попередньої низькотемпературної підготовки як такої, що дозволить скоротити тривалість основного випалу напівфабрикатів на основі термооброблених відходів за рахунок більшої швидкості вигорання з них залишкової органіки.

5.2.2. Дослідження процесу спікання і структурно-фазових змін в техногенних матеріалах у взаємозв'язку з режимами їх термopідготовки

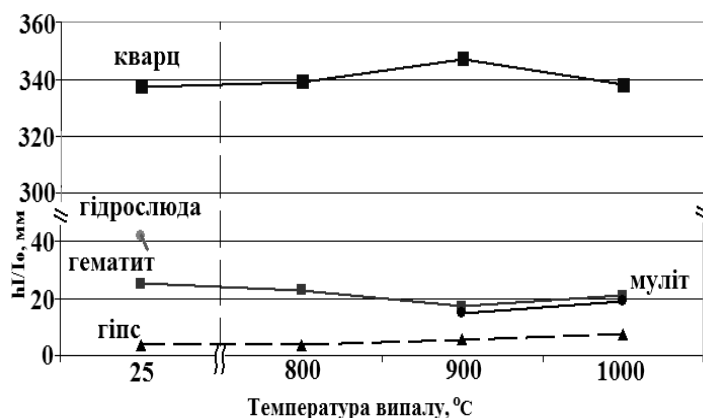
Для підтвердження робочої гіпотези в тій частині, що стосується активації мінеральної складової відходів, були проведені дослідження по встановленню тенденцій зміни фазового складу і характеристик спікання попередньо термооброблених відходів у порівнянні з нетермообробленими під час їх подальшого випалу. Тривалість попередньої термообробки відходів збільшили до 40 хв, припускаючи, що таке подовження цього процесу покращить видалення вуглецю. Зразки, сформовані з непідготовлених та підготовлених означеним способом відходів випалювали за різних температур у лабораторній щілинній печі з ізотермічною витримкою протягом 40 хв. Нагрівання та охолодження зразків відбувалося протягом 10 хв. У подальшому за допомогою рентгенофазового (РФА) аналізу та петрографії визначався фазовий склад випалених матеріалів. При встановленні зміни фазового складу матеріалів методом РФА розглядалися характеристичні піки ідентифікованих фаз, що мають максимальну інтенсивність (SiO_2 , анкерит), а також такі, що вільні від накладання (CaSO_4 (33 %), Fe_2O_3 (70 %), каолінит (80 %), хлорит (90 %), гідрослюда (95 %), муліт (95 %)). Тенденції зміни фазового складу відходів залежно від їх попередньої підготовки та температури наступного випалу проілюстровані даними рис. 5.4 і 5.5. На цих рисунках для зручності аналізу наведено висоти характеристичних піків фаз, присутніх у сирих та у попередньо термооброблених відходах до їх випалу ($t = 25^\circ\text{C}$ на рис. 5.4 і 5.5).



відходи, що не підлягали попередній термічній обробці



відходи, що підлягали попередній термічній обробці ($t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$)

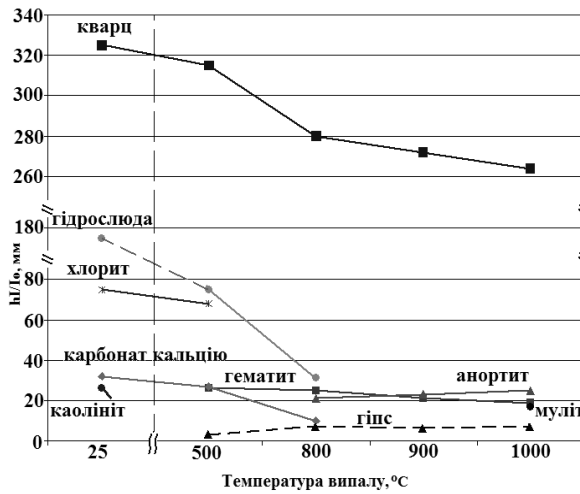


відходи, що підлягали попередній термічній обробці ($t = 820\text{ }^{\circ}\text{C}$)

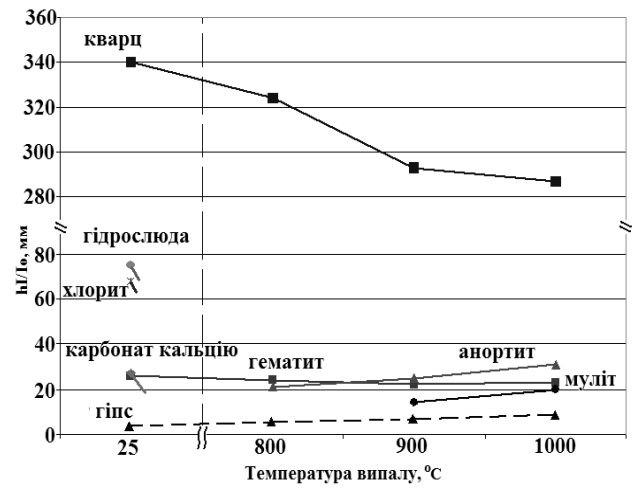
Рисунок 5.4 – Зміна фазового складу моспінських відходів вуглезбагачення:

- Кварц ($d = 0,3343\text{ нм}$) ◆ Каолініт ($d = 0,3579\text{ нм}$) ▲ Гіпс ($d = 0,2849\text{ нм}$)
- Муліт ($d = 0,54\text{ нм}$) ▲ Хлорит ($d = 0,3535\text{ нм}$) ● Гідрослюда ($d = 0,995\text{ нм}$)
- Гематит ($d = 0,2519\text{ нм}$)

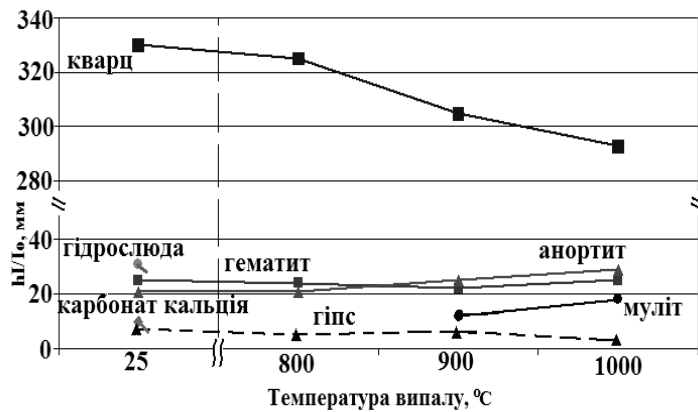
Аналіз даних рентгенофазового дослідження показує, що при нагріванні сирих відходів відбуваються фізико-хімічні процеси, характерні як для домішок, так і для глинистої речовини відходів. Видно, що за температури $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається руйнування кристалічних ґраток каолініту та хлориту і поступове розкладання гідрослюди. Для термооброблених відходів процеси термодеструкції цих мінералів майже завершені, тому для



відходи, що не підлягали попередній термічній обробці



відходи, що підлягали попередній термічній обробці ($t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$)



відходи, що підлягали попередній термічній обробці ($t = 820\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Рисунок 5.5 – Зміна фазового складу комендантських відходів вуглезбагачення:

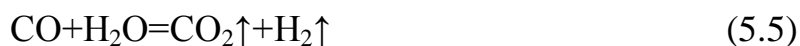
- Кварц ($d = 0,3343\text{ }\mu\text{m}$) * Каолініт ($d = 0,3579\text{ }\mu\text{m}$) ▲ Гіпс ($d = 0,2849\text{ }\mu\text{m}$)
- ◆ Муліт ($d = 0,54\text{ }\mu\text{m}$) * Хлорит ($d = 0,3535\text{ }\mu\text{m}$) ◐ Гідрослюда ($d = 0,995\text{ }\mu\text{m}$)
- Гематит ($d = 0,2519\text{ }\mu\text{m}$) ▲ Анортит ($d = 0,3208\text{ }\mu\text{m}$) ◐ Карбонат кальцію ($d = 0,3035\text{ }\mu\text{m}$)

них характерні перетворення, пов'язані з домішками, в основному з кварцом і гематитом. Важливо зазначити, що при випалі як сирих, так і термооброблених відходів, окрім звичайного фазоутворення спостерігається синтез мулітової фази, яка у термооброблених відходах з'являється вже за температури $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ на відміну від сирих відходів. При цьому, судячи по

інтенсивності рентгенівських піків муліту, можна вважати, що у низькотемпературних відходах його утворюється дещо більше.

Більшу інтенсивність процесу мулітоутворення у відходах, що пройшли термічну підготовку при 550 °С, можна пояснити тією роллю, яку відіграє залишковий вуглець при наступному випалі підготовлених таким чином відходів. Скоріш за все, різні температури підготовки відходів не тільки по-різному впливають на ступінь вигорання вуглецю, як це було показано вище, але й спричиняють і різні його перетворення. У результаті цього виникають такі продукти взаємодії вуглецю з киснем, як $\text{CO}\uparrow$ і $\text{CO}_2\uparrow$, реакції утворення яких характеризуються різними тепловими ефектами залежно від того, за яким механізмом йде окиснення вуглецю. Можна припустити, що саме відмінність цих теплових ефектів, які призводять до виділення різної додаткової теплової енергії під час випалу термооброблених відходів, а також різний ступінь вигорання вуглецю, впливають на фазові перетворення в матеріалах, зокрема на утворення муліту.

Для пояснення механізму такого впливу були проведені термохімічні розрахунки реакцій горіння вуглецю, а також здійснено термодинамічний аналіз цих реакцій за значеннями енергії Гіббса, віднесеними до 1 моля продукту. Згідно з даними авторів роботи [69] у вуглецьвмісних матеріалах мають перебігати такі основні реакції:



Результати термохімічних і термодинамічних розрахунків означених реакцій наведені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Зміна термодинамічних параметрів реакцій горіння вуглецю залежно від температури

| Термохімічні показники реакцій | Температури процесів, °С | | | |
|------------------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|
| | 500 | 700 | 900 | 1100 |
| $C+1/2O_2=CO\uparrow$ | | | | |
| ΔH , кДж/моль | -111,0 | -112,0 | -113,0 | -114,3 |
| ΔS , Дж/моль·град | 88,90 | 87,82 | 86,77 | 85,80 |
| ΔG , кДж/моль | -179,7 | -197,4 | -214,85 | -232,1 |
| $C+O_2=CO_2\uparrow$ | | | | |
| ΔH , кДж/моль | -394,5 | -395,0 | -395,5 | -396,0 |
| ΔS , Дж/моль·град | 1,16 | 0,53 | 0,03 | -0,35 |
| ΔG , кДж/моль | -395,3 | -395,5 | -395,6 | -395,5 |
| $CO+1/2O_2=2CO_2\uparrow$ | | | | |
| ΔH , кДж/моль | -283,5 | -283,1 | -282,5 | -281,7 |
| ΔS , Дж/моль·град | -87,74 | -87,29 | -86,74 | -86,15 |
| ΔG , кДж/моль | -215,65 | -198,15 | -180,7 | -163,45 |
| $1/2C+1/2CO_2=CO\uparrow$ | | | | |
| ΔH , кДж/моль | 86,2 | 85,6 | 84,7 | 83,7 |
| ΔS , Дж/моль·град | 88,32 | 87,55 | 86,76 | 85,98 |
| ΔG , кДж/моль | 17,95 | 0,35 | -17,05 | -34,35 |
| $CO+H_2O=CO_2\uparrow+H_2\uparrow$ | | | | |
| ΔH , кДж/моль | -37,3 | -35,3 | -33,4 | -31,5 |
| ΔS , Дж/моль·град | -34,55 | -32,30 | -30,50 | -29,03 |
| ΔG , кДж/моль | -10,6 | -3,9 | 2,4 | 8,3 |

Як можна побачити із значень енергії Гіббса реакцій, при термічній обробці відходів окиснення вуглецю може відбуватися за першими трьома реакціями, для яких характерні найбільші абсолютні значення ΔG в цьому дослідному температурному інтервалі. При цьому можуть утворюватися газоподібні CO і CO₂. Термодинамічна імовірність утворення

останнього газу за прямою взаємодією вуглецю з киснем є високою. Найбільшим виявляється і тепловий ефект, що супроводжує цю реакцію. Утворення $\text{CO}_2\uparrow$ може відбуватися і за реакцією (5.3.), але для цього потрібен $\text{CO}\uparrow$, імовірність синтезу якого також є високою і збільшується з підвищенням температури. Отже, видно, що найбільш імовірним шляхом вигорання вуглецю в процесі термopідготовки відходів є реакція (5.2), яка, треба звернути увагу, перебігає за умови наявності значної кількості кисню в атмосфері теплового агрегату. У тому випадку, коли існує дефіцит кисню, що і відбувається, коли вуглець вигоряє у закритому тепловому агрегаті при термopідготовці відходів чи їх наступному випалі, реакції утворення газоподібних продуктів горіння вуглецю мають відбуватися за схемами (5.1) і (5.3). За умов низькотемпературної підготовки відходів якась незначна частина вуглецю буде вигорати за реакцією (5.2) до того моменту, поки в тепловому агрегаті створиться відновне середовище. Після цього буде відбуватися утворення $\text{CO}\uparrow$ за реакцією (5.1) і далі – утворення $\text{CO}_2\uparrow$ за реакцією (5.3). Але, зважаючи на досить швидкий процес термopідготовки, який триває протягом лише 40 хв, у відходах має залишитися невелика частка вуглецю, який не прореагував з киснем, а також $\text{CO}\uparrow$, як основний продукт окиснення, який накопичується всередині пористих часток термооброблених відходів. Під час наступного випалу напівфабрикатів, сформованих з «низькотемпературних» відходів, $\text{CO}\uparrow$ взаємодіє з киснем за реакцією (5.3), за рахунок чого виділяється значна тепла енергія (283 кДж на 1 моль утвореного $\text{CO}_2\uparrow$). Залишкова кількість непрореагованого вуглецю, вступаючи у взаємодію з киснем, привносить додаткову теплову енергію, яка залежно від реакції, становить 111 кДж/моль (реакція (5.1)) або 395 кДж/моль (реакція (5.2)). Ця енергія прискорює перебіг реакцій фазоутворення, зокрема інтенсифікує синтез муліту, і має сприяти покращенню спікання матеріалів.

При однаковій тривалості попередньої термopідготовки відходів їх високотемпературна обробка (820 °C) приводить до кращого вигорання

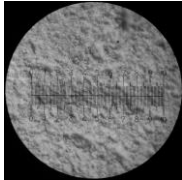
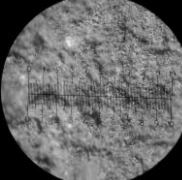
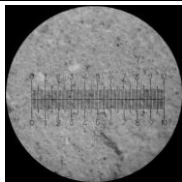
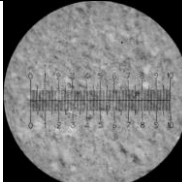
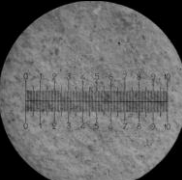
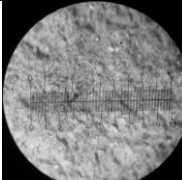
вуглецю, а отже, в термооброблених відходах його лишається менше. У свою чергу, за яким би механізмом не відбувалося його вигорання при наступному випалі, додаткового тепла за рахунок екзотермічних реакцій (5.1), (5.2) і (5.3) буде поступати в матеріал відповідно менше. Разом з цим більше коксування вуглецю при попередній високотемпературній підготовці потребує на його окиснення більшого часу і більших температур. Усе це разом через порівняно меншу кількість додаткового тепла уповільнює синтез новоутворень в матеріалах під час їх випалу та має погіршувати характеристики спікання.

Для підтвердження висунутих припущень про різний вплив температур попередньої підготовки відходів на спікання матеріалів під час їх випалу було досліджено властивості і макроструктуру зразків, отриманих з відходів з різною підготовкою і в подальшому випалених за температури 1000 °С. Результати досліджень приведені в табл. 5.6 і 5.7.

Таблиця 5.6 – Характеристики спікання відходів з різною термічною підготовкою

| Температура підготовки відходів, °С | Характеристики спікання за температур випалу, °С | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|--------|---------|-------------------|--------|---------|-------------------------|--------|---------|
| | середня густина, кг/м ³ | | | водопоглинання, % | | | поруватість відкрита, % | | |
| | 800 °С | 900 °С | 1000 °С | 800 °С | 900 °С | 1000 °С | 800 °С | 900 °С | 1000 °С |
| моспінські відходи | | | | | | | | | |
| Відсутня | 1040 | 1160 | 1200 | 48,5 | 41,3 | 32,0 | 50,4 | 47,9 | 38,4 |
| 530 | 1630 | 1720 | 1860 | 25,5 | 18,8 | 15,2 | 41,6 | 32,3 | 28,3 |
| 820 | 1260 | 1470 | 1660 | 42,3 | 30,5 | 21,6 | 53,3 | 44,8 | 35,9 |
| комендантські відходи | | | | | | | | | |
| Відсутня | 910 | 980 | 1060 | 70,6 | 71,0 | 54,8 | 64,2 | 69,6 | 58,1 |
| 580 | 1230 | 1460 | 1620 | 42,9 | 31,6 | 22,9 | 52,8 | 46,1 | 37,1 |
| 820 | 1010 | 1080 | 1210 | 52,7 | 39,0 | 30,6 | 53,2 | 42,1 | 37,0 |

Таблиця 5.7 – Структура матеріалів, отриманих за температури випалу 1000 °С

| Температура підготовки відходів, °С | Моспінські | | Комендантські | |
|-------------------------------------|--|-----------------------------|---|-----------------------------|
| | Вид зрізу матеріалу (x 50) | Розмір переважаючих пор, мм | Вид зрізу матеріалу (x 50) | Розмір переважаючих пор, мм |
| Відсутня |  | 0,3 – 1 |  | 0,3 – 1,2 |
| 530 |  | 0,02 – 0,5 |  | 0,02 – 0,5 |
| 820 |  | 0,02 – 0,5 |  | 0,2 – 1 |

Встановлено, що більш щільна структура матеріалів з кращими характеристиками спікання утворюється при використанні низькотемпературної підготовки відходів (580 °С). З даних табл. 5.6 видно, що при досягненні температури 1000 °С з моспінських відходів, що пройшли низькотемпературну підготовку, можна отримати матеріали з водопоглинанням, яке наближується до рівня, необхідного для фасадної кераміки (12 %). З комендантськими відходами цього рівня досягти не вдалося, оскільки вони початково мали набагато більший вміст органіки. Як можна побачити з даних табл. 5.7, переважна кількість пор випалених матеріалів має розміри, що є сприятливими для забезпечення високих показників морозостійкості [70].

Отже, наведені експериментальні дані свідчать про те, що попередня низькотемпературна підготовка відходів покращує їх спікання при наступному випалі та інтенсифікує синтез мулітової фази. Це стає можливим завдяки тому, що при такій підготовці відходів вуглецю в них лишається більше, і значна його частина знаходиться у закисному стані. При

наступному випалі матеріалів це приводить до виділення значної додаткової теплової енергії у порівнянні з «високотемпературними» відходами з меншою кількістю залишкового вуглецю у вигляді коксу, який вигоряє значно довше. Саме це є причиною високої поруватості зразків випалених відходів, що пройшли попередню підготовку за температури 820 °С. Додатковим фактором, що ускладнює їх спікання, є температурна інертність таких відходів як наслідок їх шамотизації.

Таким чином, отримані експериментальні дані підтверджують робочу гіпотезу і свідчать про переваги використання попередньої низькотемпературної обробки відходів як обов'язкового технологічного етапу їх підготовки у виробництво. Такий прийом забезпечує часткове зневуглицювання відходів, активує їх мінеральну частину, приводячи до утворення мулітової фази при наступному випалі, покращує кінетику вигоряння залишкового вуглецю, а також сприяє утворенню значної кількості додаткової теплової енергії. Усе це разом покращує характеристики спікання відходів і робить можливим проведення випалу напівфабрикатів за звичайним або прискореним режимом, що дозволяє зменшити енерговитрати на цей процес.

5.3. Встановлення технологічних параметрів термічної підготовки відходів

Попередня низькотемпературна термічна підготовка відходів, яка є ефективним способом їх зневуглицювання перед використанням в масах, – це технологічний процес, який залежить від багатьох факторів. Виходячи з літературних даних, серед факторів, які можуть впливати на вигоряння вуглецю з відходів, найбільш важливими є температура, тривалість термічної обробки, а також розмір часток відходів перед їх термopідготовкою. На першому етапі відпрацювання технології термopідготовки з використанням повного факторного експерименту досліджено значимість цих технологічних параметрів. Вихідним параметром (відгуком) в експерименті були втрати при

прожарювання відходів, що визначалися ваговим методом. Межі змінюванні вхідних параметрів (факторів) були такими: температура підготовки (x_1) – від 500 до 560 °С для моспінських відходів і від 550 до 610 °С для комендантських; тривалість термopідготовки (x_2) – від 15 до 30 хв для обох відходів; розмір часток відходів (x_3) – від 0,8 до 3 мм для обох відходів. Вибір для експерименту означених температур та часу термічної обробки ґрунтувався на результатах проведених раніше власних досліджень по вивченню термічної поведінки високовуглецевих флотаційних відходів вугілля (див. розділ 3). Вибір діапазону змінювання тонини матеріалу ґрунтувався на літературних даних [56, 71], відповідно до яких саме така тонина забезпечує дифузію кисню як всередині кожної окремої часточки відходів, так і в шарі матеріалу з наступним ефективним виведенням продуктів горіння.

За результатами проведеного експерименту згідно з критерієм Стьюдента [72], було встановлено, що усі дослідні фактори є значимими. Нижче наведено рівняння регресії з факторами в кодованому вигляді, за якими можна оцінити ступінь їх впливу факторів на втрати при прожарюванні відходів (Y):

$$Y = 24,3 + 0,6x_1 + 2,4x_2 - 0,55x_3 - \text{для моспінських відходів};$$

$$Y = 30,6 + 2,8x_1 + 6,3x_2 - 1,6x_3 - \text{для комендантських відходів}.$$

Аналізуючи значення коефіцієнтів при x_i ($i = 1 \dots 3$), можна побачити, що приблизно в однаковому ступені, але протилежним чином на процес вигорання вуглецю впливають температура обробки і розмір часток матеріалу: підвищення температури приводить до збільшення втрат при прожарюванні відходів, а збільшення розміру часточок – до їх зменшення. Найбільш значимим фактором, вплив якого в 3 ÷ 4 рази більший, ніж інших, є тривалість термічної підготовки відходів (фактор x_2).

У подальшому саме цей фактор був досліджений з метою встановлення часу, необхідного для мінімізації вмісту вуглецю у відходах. При цьому,

орієнтуючись на енергозбереження, додатково був досліджений і вплив температури термічної обробки на залишкові втрати при прожарюванні відходів. Цей показник, на відміну від звичайних втрат при прожарюванні відходів, являє собою втрати при прожарюванні термооброблених відходів, які визначалися термогравіметричним методом. Він є більш точним і характеризує кількість вуглецю, яка буде вигоряти при випалі напівфабрикатів. Залежності залишкових втрат при прожарюванні відходів з розміром часток < 0,8 мм (сито № 08), які пройшли термічну підготовку за двох температур з різною тривалістю цього процесу, наведені на рис. 5.6.

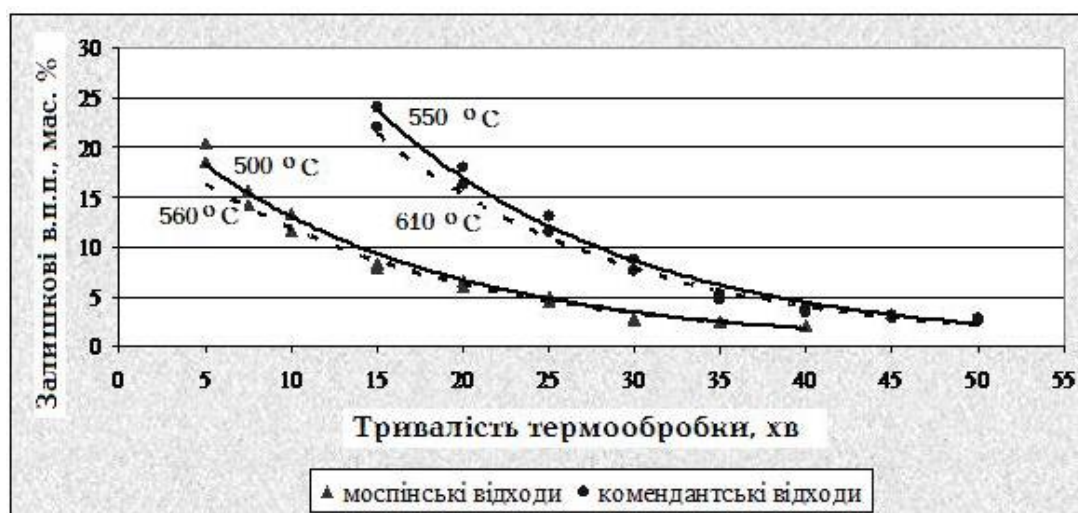


Рисунок 5.6 – Зміни залишкових втрат при прожарюванні термооброблених відходів

Як видно з наведених залежностей, зміни залишкових втрат при прожарюванні для двох відходів описуються експоненціальними кривими. Такі залежності вказують на те, що за дослідних температур повного вигорання органічної складової з відходів не відбувається. Вірогідно, це пов'язано з утворенням у відходах у процесі їх термічної обробки коксового залишку або залишку первинного вугілля всередині оболонки окремих часток матеріалу, вигорання яких ускладнюється і потребує більш високих температур або значно більшої тривалості обробки. У той же час нема сенсу прагнути до повного зневуглицювання відходів, тому що, як було показано

вище, залишковий вуглець забезпечує виділення додаткової теплової енергії під час подальшого випалу відходів, яка сприяє формуванню керамічного матеріалу зі сприятливими структурою і характеристиками спікання. Питання про допустиму залишкову кількість вуглецю в термооброблених відходах потребує спеціального дослідження, але якою б вона не була, графічні залежності, наведені на рис. 5.6, можуть служити основою для вибору температури та тривалості процесу термopідготовки відходів. Незначна відмінність ходу кривих на початковому етапі обробки є несуттєвою; при досягненні допустимого вмісту вуглецю в керамічній сировині (< 10 мас.%) [56] експоненти зближуються, після чого їх хід практично однаковий. Це дозволяє використовувати нижчу температуру попередньої підготовки відходів (500 °C для мospінських і 550 °C для комендантських) і забезпечувати необхідні залишкові втрати при прожарюванні відходів за відносно короткий проміжок часу ($14 \div 30$ хв для мospінських і $30 \div 50$ хв для комендантських). Тривалість процесу термopідготовки залежить від початкового вмісту органіки, а тому для мospінських відходів вона є порівняно меншою.

Отримані експериментальні результати дозволили зупинитися на таких технологічних параметрах термічної підготовки відходів: подрібнення і просіювання відходів потрібно проводити крізь сито № 08; температура термічної підготовки мospінських відходів має становити 500 °C, комендантських – 550 °C. Тривалість процесу має визначатися за кривими зневуглецювання (рис. 5.6), адаптованими до конкретного теплотехнічного агрегату на конкретному виробництві, залежно від допустимого рівня залишкового вуглецю у термооброблених відходах.

5.4. Розроблення технологій лицьової цегли і фасадної плитки

5.4.1. Шихтові склади мас для виготовлення фасадної кераміки

При розробці шихтових складів мас на основі термооброблених відходів вуглезбагачення важливим питанням є встановлення необхідної

кількості глинистої добавки в масах і допустимих меж вмісту в них залишкового вуглецю, за яких можна отримати фасадні керамічні вироби з високим рівнем експлуатаційних властивостей. Як глинисту добавку в масах було використано суглинок Сватківського родовища (Полтавська обл.), який за мінеральним складом відповідав встановленим авторами вимогам, що висуваються до глинистої сировини для виробництва фасадної кераміки [73]. Завдання дослідження впливу глинистої добавки і допустимої кількості в масах вуглецю на технічні характеристики керамічних зразків вирішували методом повного факторного експерименту типу.

При визначенні кількості суглинку в масах виходили з того, що його вміст має становити від 10 до 40 мас. %, що відповідає його кількості як глинистої добавки, а не основної сировини. Кількість вуглецю в масах змінювали в межах від 3 до 12 мас. %. Заданий вміст вуглецю забезпечували змішуванням суглинку з відходами, термообробленими до необхідного ступеня зневуглецювання. Залишковий вуглець у термооброблених відходах, який має забезпечувати задану кількість вуглецю в масах, розраховували за наведеною нижче формулою, виходячи з того, що вміст вуглецю в масі пропорційний вмісту в ній відходів і кількості у відходах вуглецю:

$$C_{\text{маси}} = Q_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}},$$

де $C_{\text{маси}}$ –кількість вуглецю в масі, мас. %; $Q_{\text{в}}$ – кількість термооброблених відходів у масі, мас. долі; $C_{\text{в}}$ – кількість залишкового вуглецю в термооброблених відходах, мас. %.

Так, наприклад, для мас із 3 мас. % вуглецю, які містять термооброблені відходи вуглезбагачення у кількості 0,9 мас. долів (90 мас. %), вміст залишкового вуглецю у відходах буде становити 3,33 мас. %, а для мас з 12 мас. % вуглецю і 0,6 мас. долів відходів – 20 мас. %. Розрахувавши таким чином залишковий вміст вуглецю у відходах, далі проводили їх термічну обробку протягом часу, що забезпечує необхідну кількість такого вуглецю. Тривалість такої обробки визначали за кривими зневуглецювання відходів,

наведеними на рис. 5.6.

Зразки з дослідних сумішей були отримані методом напівсухого пресування при вологості прес-порошку 10 %. Випал матеріалів проводили в лабораторній муфельній печі за температури 1030 °С з ізотермічною витримкою протягом однієї години. Вплив дослідних факторів на властивості керамічних зразків оцінювали за такими характеристиками, як водопоглинання, межа міцності при стиску і згині (основні властивості лицьової цегли і фасадної плитки). За результатами факторного експерименту для мас на основі обох відходів були отримані рівняння регресії, які адекватно описують залежності властивостей зразків від кількості в масі глинистої добавки і вмісту вуглецю. Графічна інтерпретація таких залежностей наведена на рис. 5.7.



а *б* *в*
Властивості матеріалів на основі моспінських відходів



а *б* *в*
Властивості матеріалів на основі комендантських відходів

Рисунок 5.7 – Графічна інтерпретація залежностей властивостей матеріалів від кількості глинистого компонента і вуглецю в масі:

а – водопоглинання, %; *б* – межа міцності при стиску, МПа;

в – межа міцності при згині, МПа

Аналіз побудованих залежностей показує, що збільшення вуглецю в масах на основі обох відходів при будь-якому вмісті глинистого компонента в досліджених межах призводить до значного погіршення усіх властивостей. При додаванні глинистого компонента в основному також спостерігається погіршення властивостей, але незначне. Це можна пояснити тим, що збільшення вмісту в масі легкотопкого суглинку сприяє кращому спіканню матеріалів, що ускладнює дифузію кисню всередину зразків і видаленню з них продуктів згоряння вуглецю. У свою чергу це призводить до незавершеності процесів формування керамічного матеріалу і до погіршення властивостей отриманих зразків. З урахуванням такої поведінки глинистого компонента його кількість в масах має бути мінімальною, але достатньою для забезпечення прийнятих формувальних властивостей мас при отриманні зразків напівсухим способом.

Як можна побачити з даних рис. 5.7, властивостями, що обмежують області значень дослідних факторів, необхідних і достатніх для отримання лицьової цегли та фасадної плитки, є водопоглинання та межа міцності при згині. Виходячи з графіків рис. 5.7 і вимог стандартів до основних властивостей для лицьової цегли і фасадних плиток, можна побачити, що на основі дослідних сумішей можна отримувати тільки лицьову цеглу. Для отримання лицьової цегли з нормативним водопоглинанням ($6 \div 14$ %) [74] вміст вуглецю в масах на основі моспінських відходів має знаходитись в межах $5 \div 10$ мас. %, а на основі комендантських – в межах $3 \div 6$ мас. %. Кількість глинистого компонента в масах може змінюватись в широких межах (від 10 до 40 мас. %). За таких умов можна отримати лицьову цеглу високої марочності за механічною міцністю (більше М 250).

Отриманню фасадних плиток з таких технологічних сумішей перешкоджає недостатній рівень межі міцності при згині матеріалів (необхідний мінімум становить 12 МПа [75]). Тому наступний етап дослідження був присвячений розробленню складів мас для отримання фасадних плиток з урахуванням встановлених вище закономірностей. Для

покращення межі міцності при згині плиток окрім полімінерального суглинку в експерименті використовувалась каолінит-гідрослюдиста глина марки ДНПК-2 – товарний продукт підприємства «Веско». У мінеральному складі глина ДНПК-2 містить (мас. %): каолініту – 22, гідрослюди – 18, кварцу – 50, гематиту – 5,9, CaCO_3 – 1, альбіту – 0,7, мікрокліну – 2,4 [76]. Сумарна кількість суглинку і глини ДНПК-2 змінювалась в межах від 10 до 20 мас. %, а кількість термооблених відходів – від 80 до 90 мас. %.

При розробці складів трикомпонентних мас був застосований метод симплекс-решітчастого планування експерименту з використанням планів Шеффе. З урахуванням можливої нелінійності моделей була використана кубічна решітка для отримання полінома неповного третього порядку. Така решітка передбачає виконання семи дослідів з точкою в центрі плану. Області складів досліджуваних керамічних мас з високим вмістом відходів та їх шихтові склади наведені на рис. 5.8 і в табл. 5.8. Вміст вуглецю в кожній шихті становив 3 мас. %, що, за результатами наведених вище досліджень (рис. 5.7), є необхідним для підвищення межі міцності при згині фасадних плиток.

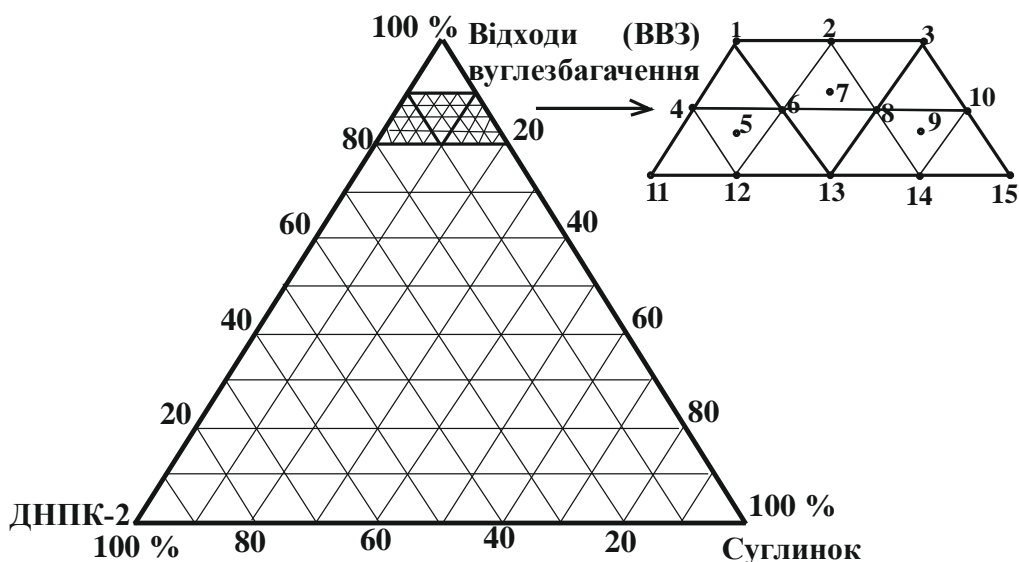


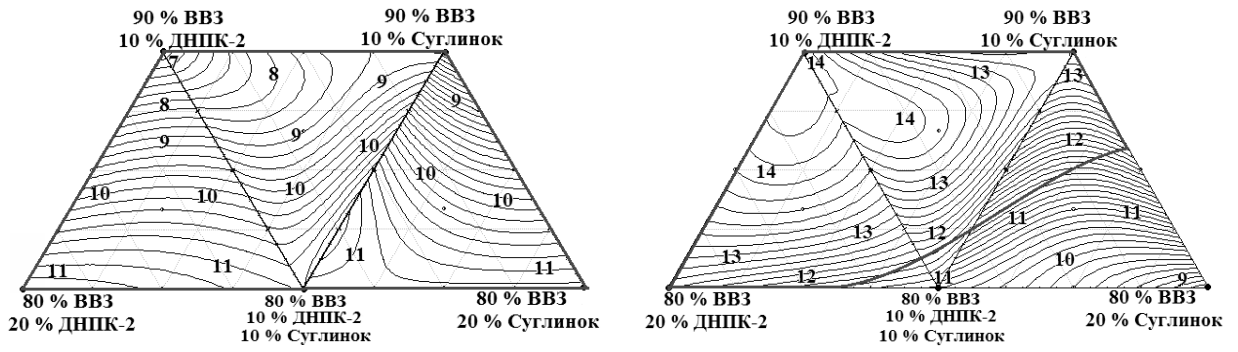
Рисунок 5.8 – Області складів керамічних мас для проведення експерименту симплекс-методом

Таблиця 5.8 – Шихтовий склад керамічних мас

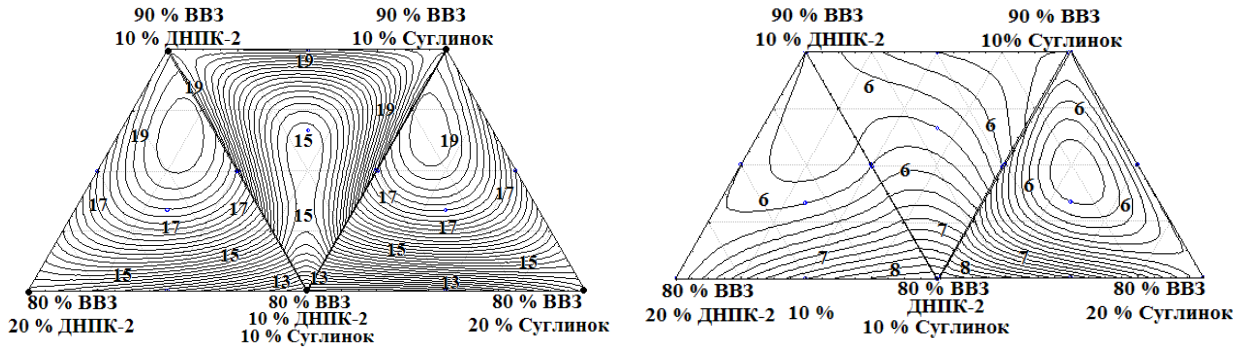
| Номер точки експерименту | Вміст сировинних компонентів, мас.% | | |
|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------|--------------|
| | термічно оброблені відходи | суглинок сватківський | глина ДНПК-2 |
| 1 | 90 | - | 10 |
| 2 | 90 | 5 | 5 |
| 3 | 90 | 10 | - |
| 4 | 85 | - | 15 |
| 5 | 83,3 | 3,3 | 13,3 |
| 6 | 85 | 5 | 10 |
| 7 | 86,6 | 6,6 | 6,6 |
| 8 | 85 | 10 | 5 |
| 9 | 83,3 | 13,3 | 3,3 |
| 10 | 85 | 15 | - |
| 11 | 80 | - | 20 |
| 12 | 80 | 5 | 15 |
| 13 | 80 | 10 | 10 |
| 14 | 80 | 15 | 5 |
| 15 | 80 | 20 | - |

При підготовці прес-порошків термооброблені відходи подрібнювали до повного проходження крізь сито № 05, глиниста сировина пропускала крізь сито № 2. Складені шихти зволожували до вологості 10 %, ретельно перемішували та піддавали вилежуванню для надання їм однорідності за вологістю. Зразки формували методом напівсухого пресування при загальному тиску 10 МПа (питомий тиск пресування становив 2,4 МПа). Бездефектні зразки висушували та випалювали у муфельній печі за двох температур 1000 °С і 1050 °С з ізотермічною витримкою протягом однієї години.

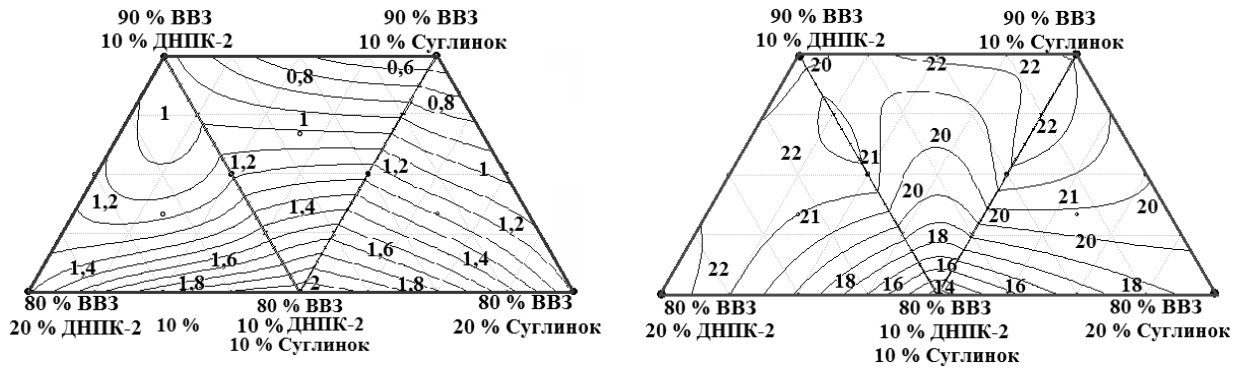
З використанням експериментально отриманих даних щодо водопоглинання і межі міцності при згині матеріалів за допомогою інженерного програмного пакета Statistica були побудовані рівняння регресії неповного третього порядку, що адекватно описують взаємозв'язок між шихтовим складом сумішей і властивостями керамічних матеріалів. Графічна інтерпретація цих залежностей у вигляді діаграм «Шихтовий склад – властивість» наведена на рис. 5.9.



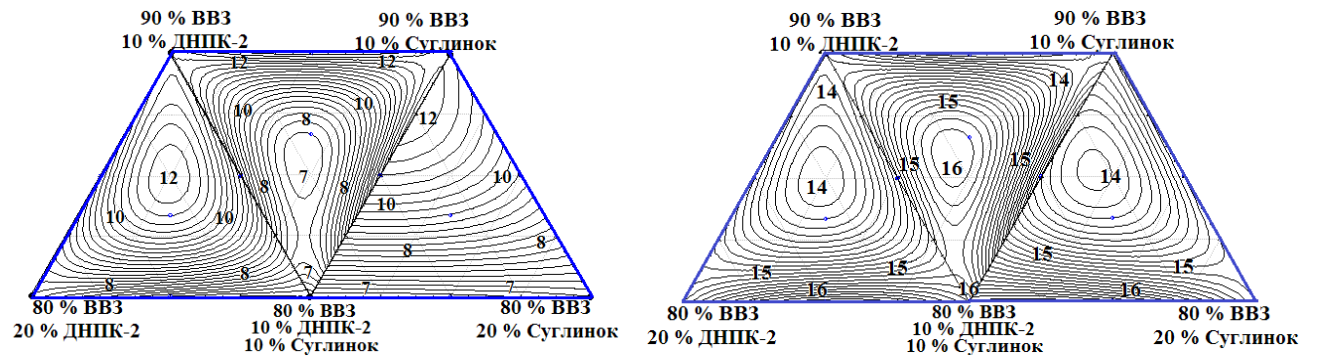
$t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (шихти з моспінськими відходами)



$t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (шихти з комендантськими відходами)



$t = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (шихти з моспінськими відходами)



$t = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (шихти з комендантськими відходами)

Водопоглинання, %

Межа міцності при згині, МПа

Рисунок 5.9 – Діаграми «Шихтовий склад – властивість» для трикомпонентних шихт на основі відходів вуглезбагачення

Аналіз рис. 5.9 показує, що за температури випалу 1000 °С фасадна плитка (водопоглинання ≤ 12 %, межа міцності при згині ≥ 12 МПа) може бути отримана лише на основі шихт з моспінськими відходами. Використання більшої температури випалу (1050 °С) дозволяє отримувати фасадні плитки на основі усіх досліджених шихт з обома відходами. При цьому матеріали на основі моспінських відходів краще спікаються і мають кращу механічну міцність, що пояснюється особливостями їх мінерального складу, а саме меншим вмістом кварцу та більшим вмістом каолінітової складової.

Аналізуючи взаємозв'язок властивостей матеріалів з шихтовим складом мас на основі комендантських відходів можна відзначити, що компонентом, який найбільше впливає на властивості зразків, є саме відходи. Це наочно видно із залежностей водопоглинання від складу шихт з комендантськими відходами – зі збільшенням їх вмісту властивості матеріалів погіршуються. Тип використаної глинистої добавки у таких масах не впливає на властивості керамічних зразків. На відміну від розглянутих залежностей, для шихт на основі моспінських відходів властивості отриманих матеріалів залежать як від вмісту в них відходів, так і від типу глинистої добавки. Так, збільшення вмісту моспінських відходів у масах в цілому приводить до покращення водопоглинання і межі міцності при згині зразків. Щодо типу глинистої добавки у таких масах, то з отриманих залежностей виходить, що кращими властивостями характеризуються матеріали, отримані з шихт з глиною ДНПК-2. Означені закономірності свідчать про можливість спрощення складів мас і використання лише двох компонентів у масах для отримання фасадних плиток.

Виходячи із встановлених закономірностей впливу шихтового складу мас і вмісту в них вуглецю на властивості досліджених керамічних зразків, за комплексом необхідних властивостей як оптимальні шихтові склади для отримання лицьової цегли і фасадних плиток обрано композиції термічно оброблених відходів з глинистою сировиною, які наведені в табл. 5.9.

Таблиця 5.9 – Оптимальні шихтові склади мас на основі вуглевідходів та властивості матеріалів на їх основі

| Вид фасадної кераміки | Шифр шихти | Вміст сировинних компонентів, мас. % | | | | Температура випалу, °С | Властивості зразків | | |
|-----------------------|------------|--|---------------|-----------------------|--------------|------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | | термооброблені відходи вуглезбагачення | | суглинок сватківський | глина ДНПК-2 | | водопоглинання, % | межа міцності при стиску, МПа | межа міцності при згині, МПа |
| | | моспінські | комендантські | | | | | | |
| Лицьова цегла | 1М | 80 | - | 20 | - | 1030 | 3,0 | 63,0 | 10,0 |
| | 1К | - | 80 | 20 | | 1030 | 6,0 | 34,0 | 6,0 |
| Фасадна плитка | 2М | 85 | - | - | 15 | 1000 | 9,5 | - | 14,0 |
| | 2К | - | 80 | 20 | - | 1050 | 7,0 | - | 16,0 |

Слід враховувати, що наведені в таблиці властивості відносяться до зразків, отриманих напівсухим пресуванням порошків при незначному зусиллі (приблизно 25 кгс/см²). У той же час відомо, що збільшення тиску пресування приводить до ущільнення пресовки і покращення спікливості матеріалів за тих самих температур випалу. Певний вплив на спікливість матеріалів чинить і вологість прес-порошку. Тому на наступному етапі роботи необхідним є проведення досліджень щодо встановлення впливу параметрів напівсухого пресування на властивості матеріалів з метою визначення оптимальних значень цих технологічних параметрів, а також з метою встановлення можливості зниження температури випалу матеріалів.

5.4.2. *Опрацювання технологічних параметрів формування і випалу напівфабрикатів*

Як технологічні параметри процесу напівсухого пресування порошків були розглянуті тиск пресування та їх вологість. Для проведення такого дослідження використовувався класичний експеримент. Ступінь ущільнення порошків при використанні різних зусиль пресування та їх вологості оцінювався за таким показником, як осадка прес-порошку, який визначався як різниця між висотою засипки порошку у прес-формі та висотою

сформованого напівфабрикату. Тиск пресування змінювався в межах від 20 до 180 кгс/см², вологість прес-порошку (W) – від 7 до 11 %. За результатами такого експерименту були побудовані так звані компресійні криві, наведені на рис. 5.10.

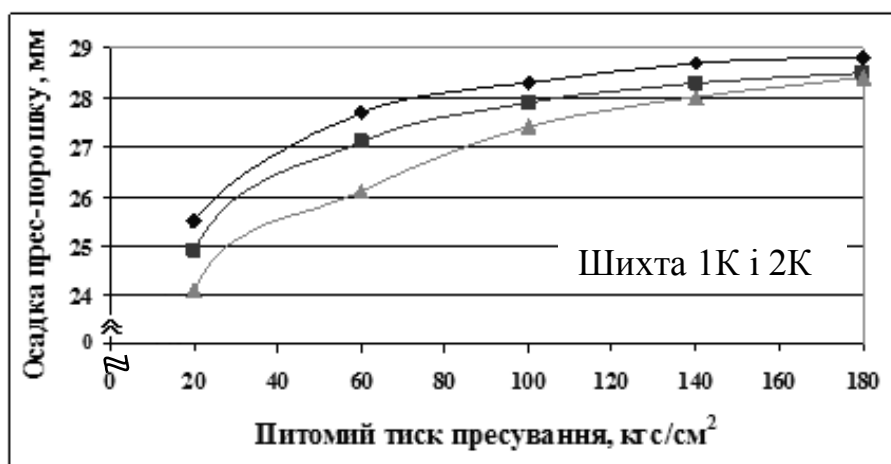
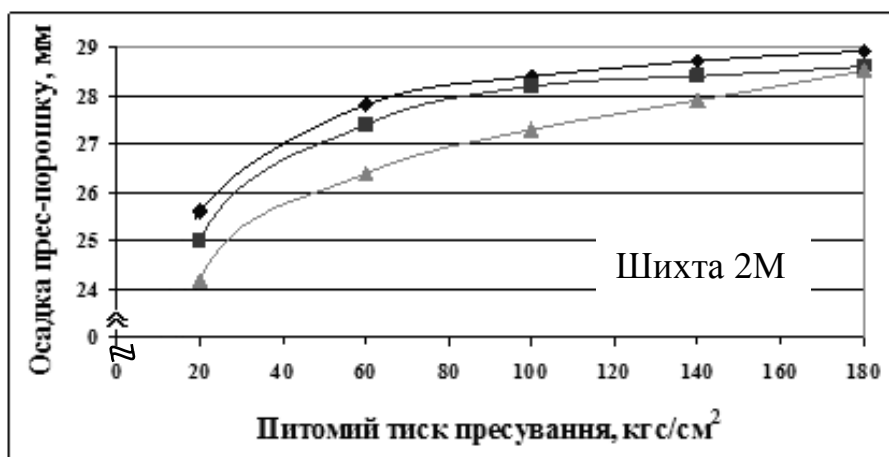
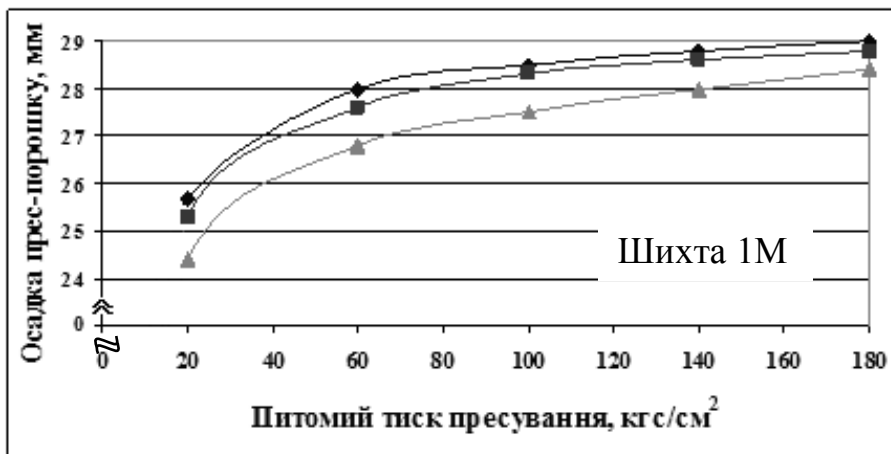


Рисунок 5.10 – Компресійні криві осадки прес-порошків:

◆ $W = 11\%$; ■ $W = 9\%$; ▲ $W = 7\%$

Як видно з цього рисунку, залежності осадки прес-порошків від тиску пресування носять цілком логічний експоненційний характер. Зі збільшенням тиску пресування і вологості прес-порошків осадка збільшується. Порошки з більшими вологостями поведуть себе майже однаково; при зміні вологості від 9 до 11 % приріст осадки є несуттєвим. Це дозволяє зупинитися на оптимальній вологості 9 %, як такій, за якої можна отримати більш щільну пресовку, ніж при вологості 7 %, але майже такої ж щільності, як і при вологості 11 %. Оптимальним значенням тиску пресування відповідають точки переходу компресійних кривих у прямі ділянки. Як видно з рис. 5.10, для дослідних прес-порошків ці точки знаходяться на ділянці високих значень тиску пресування. У той же час на залежностях існують досить подовжені ділянки компресійних кривих, близькі до лінійних. Ці ділянки, особливо для більш зволжених порошків, відповідають інтервалу пресового тиску $90 \div 150 \text{ кгс/см}^2$. Саме цей інтервал значень тиску пресування досліджувався далі при вивченні його впливу на властивості зразків.

Напівфабрикати для такого дослідження були сформовані в обраному інтервалі тиску пресування з кроком 20 кгс/см^2 . Температура випалу зразків складів 1М і 1К становила 970 і $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, а для зразків складів 2М і 2К – 1000 і $1030 \text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. Для випалених матеріалів були досліджені основні такі експлуатаційні властивості, як водопоглинання, межа міцності при стиску, межа міцності при згині та морозостійкість. Результати вивчення цих властивостей наведено в табл. 5.10.

З даних цієї таблиці можна виділити два значення питомого тиску пресування (110 і 130 кгс/см^2), які дозволили забезпечити кращий рівень властивостей керамічних зразків. При цих тискових зусиллях, вочевидь, утворюється більш щільна бездефектна пресовка, що позитивно відображається на усіх властивостях керамічних зразків. При цьому видно, що найвищі значення експлуатаційних властивостей матеріалів для отримання лицьової цегли можна забезпечити при тиску пресування 110 кгс/см^2 і температурі випалу $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ на основі обох відходів (склади 1М і 1К). При використанні

Таблиця 5.10 – Властивості керамічних зразків, отриманих при різних тисках пресування і температурах випалу

| Питомий тиск пресування, кгс/см ² | Властивості матеріалів | | | | | | | |
|--|-------------------------------|---------|----------|---------|------------------------------|---------|----------|---------|
| | Шихта 1М | | Шихта 1К | | Шихта 2М | | Шихта 2К | |
| | 970 °С | 1000 °С | 970 °С | 1000 °С | 1000 °С | 1030 °С | 1000 °С | 1030 °С |
| | Водопоглинання, % | | | | | | | |
| 90 | 15,0 | 9,5 | 14,5 | 12,0 | 8,0 | 6,0 | 11,0 | 10,0 |
| 110 | 12,5 | 10,0 | 13,8 | 11,5 | 7,8 | 5,4 | 9,4 | 9,0 |
| 130 | 13,2 | 10,6 | 15,0 | 13,8 | 7,0 | 5,0 | 8,3 | 8,0 |
| 150 | 14,0 | 13,0 | 15,1 | 14,6 | 9,0 | 7,3 | 10,1 | 7,4 |
| - - - | Межа міцності при стиску, МПа | | | | Межа міцності при згині, МПа | | | |
| 90 | 30,0 | 41,0 | 17,5 | 22,0 | 14,0 | 17,0 | 8,0 | 14,0 |
| 110 | 37,0 | 46,0 | 18,5 | 23,0 | 15,0 | 19,0 | 8,7 | 16,0 |
| 130 | 35,0 | 51,0 | 17,0 | 21,0 | 15,0 | 20,0 | 9,6 | 17,0 |
| 150 | 33,0 | 40,0 | 15,0 | 20,0 | 13,0 | 19,0 | 8,5 | 15,0 |
| - - - | Морозостійкість, цикли | | | | | | | |
| 90 | 65 | 67 | 67 | 69 | 68 | 73 | 70 | 68 |
| 110 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| 130 | 73 | 75 | 73 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| 150 | 67 | 71 | 70 | 70 | 75 | 69 | 69 | 72 |

моспінських відходів температура випалу при отриманні лицьової цегли може бути навіть знижена до 970 °С, оскільки значення властивостей матеріалів при цьому мають необхідний рівень. Для отримання фасадних плиток необхідною є температура 1030 °С для шихт на основі обох відходів при використанні пресового зусилля на рівні 130 кгс/см².

За результатами проведених на даному етапі досліджень, а також з урахуванням встановлених раніше параметрів попередньої термічної обробки відходів була запропонована технологічна схема виготовлення лицьової цегли і фасадної плитки з високим ступенем утилізації відходів збагачення вугілля, яка в узагальненому вигляді наведена на рис. 5.11.

Відповідно до розробленої схеми відходи флотації вугілля зі шлам-

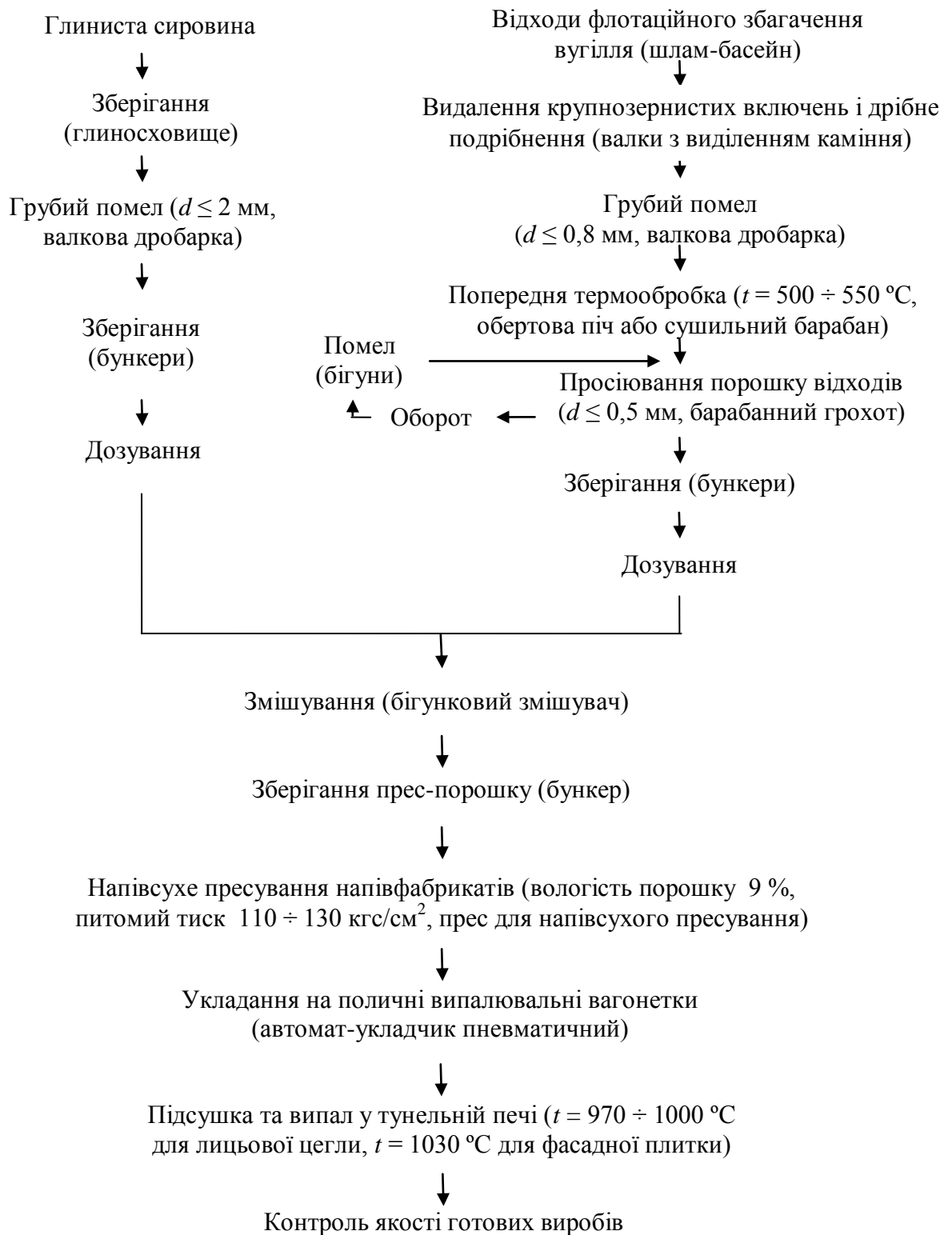


Рисунок 5.11 – Технологічна схема виготовлення фасадної кераміки з високим ступенем утилізації відходів флотації вугілля

басейнів у підсушеному вигляді після видалення крупнозернистих включень і грубого помелу підлягають термічній обробці. Термічна обробка

проводиться за температур видалення летких сполук, продуктів їх піролізу та первинного вигорання вуглецю (500 ÷ 550 °С). Для проведення цього технологічного процесу пропонується обертова піч або сушильний барабан. Порошок, отриманий після термічної обробки, підлягає просіюванню крізь сито № 05 для отримання тонкої фракції відходів для кращого вигорання з них залишкового вуглецю під час випалу напівфабрикатів. Глина проходить підготовку за схемою, прийнятою в технології грубої будівельної кераміки. Підготовлена глина змішується з відходами у заданих пропорціях для отримання прес-порошку. Контроль вологості глини здійснюється перед її подачею у змішувач, вологість прес-порошку контролюється під час змішування компонентів шихти. Пресування напівфабрикатів здійснюється при встановлених вище параметрах з використанням пресу напівсухого пресування, який забезпечує заданий питомий тиск. Підсушка та випал напівфабрикатів здійснюється у тунельній печі з подовженою зоною підігріву з використанням встановлених для кожного виду виробів температур випалу (970 і 1000 °С для лицьової цегли і 1030 °С для фасадних плиток). Для здійснення технологічних процесів підготовки відходів, глинистої сировини та для отримання прес-порошку використовується традиційне для грубої будівельної кераміки обладнання, зазначене на схемі (рис. 5.11) [77].

5.5. Закономірності формування фазового складу та мікроструктури фасадних керамічних матеріалів на основі відходів

На попередніх етапах дослідження були отримані керамічні матеріали фасадного призначення, шихтові склади яких являють собою композиції термооброблених відходів вуглезбагачення і глинистої сировини. Оптимізація технологічних параметрів підготовки сировини, формування і випалу дозволили на основі високовуглецевих вуглевідходів отримати лицьову цеглу і фасадні плитки з необхідними показниками експлуатаційних властивостей. Отримані керамічні зразки світло-теракотового кольору мали бездефектну і однотонну поверхню та чітку геометричну форму.

З точки зору отримання якісних фасадних матеріалів зі стабільними і повторюваними експлуатаційними характеристиками значний науково-практичний інтерес викликає встановлення закономірностей формування структури і фазового складу матеріалів у взаємозв'язку з їх властивостями, що й було предметом досліджень на даному етапі.

Під час аналізу макроструктури зразків усіх матеріалів методом оптичної мікроскопії (отриманих за технологією, запропонованою для лицьової цегли та фасадної плитки) визначено, що при випалі зразків формується композит зернистої структури з малим розміром зерен дисперсної фази, роль якої відіграє глиниста добавка. Матриця такого керамічного композиту формується із відходів, які відіграють роль дисперсійного середовища після пресування та випалу напівфабрикатів. Керамічний матеріал має щільну кристалічну будову з відносно невеликою кількістю пор. Вигляд матеріалів у перерізі на прикладі зразків складів 2М і 2К наведено на рис. 5.12.

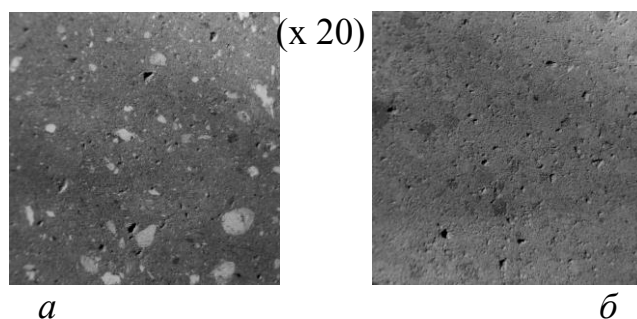


Рисунок 5.12 – Внутрішня макроструктура керамічних зразків, отриманих за температури випалу 1030 °С :

a – матеріал складу 2М; *б* – матеріал складу 2К

Рівномірний розподіл пор у матеріалах та їх безпечний розмір (0,5 ÷ 1 мм) сприяють високим значенням морозостійкості – понад 75 циклів. Структура матеріалів порфіроподібна, тобто така, що має окремі вкраплення зерен більшого розміру (глинистого матеріалу) на фоні однорідної матриці відходів. Така структура утворюється в результаті комбінування в масах

відносно дрібних відходів (сито № 05) і глинистих часток більшого розміру (сито № 2). При формуванні напівфабрикатів глинисті часточки таких розмірів запобігають утворенню тріщин пресовки, а при випалі мають виконувати роль армуючої добавки за рахунок того, що на контакті цих часток з масою відходів можуть утворюватись нові фази.

Для визначення закономірностей формування фазового складу матеріалів керамічні зразки оптимальних шихтових складів досліджувалися методом рентгенографії. Дослідженню підлягали зразки з властивостями лицьової цегли (шихти 1М і 1К) і зразки з властивостями фасадної плитки (шихти 2М і 2К). Для порівняльного аналізу фазового складу зразків була розрахована кількість фаз в матеріалах за інтегральними інтенсивностями їх рентгенівських піків на дифрактограмах. Кількість склофази розраховувалась за площею «гало» на рентгенограмі. Результати таких розрахунків приведені на рис. 5.13. Важливо зауважити, що на цьому рисунку показано не абсолютний вміст фаз, а їх відносний вміст, розрахований як відношення сумарної площі рентгенівських піків конкретної фази до загальної площі рефлексів усіх фаз, включаючи рентгеноаморфну.

З даних рис. 5.13 видно, що фазовий склад досліджених матеріалів подібний і представлений набором фаз, в якому є реліктові фази і новоутворення – склофаза та муліт. Співвідношення реліктових фаз в матеріалах в основному відповідає співвідношенням відповідних мінералів у вихідних шихтових сумішах, що свідчить про те, що мінерали польовошпатової групи, гематит та кварц майже не беруть участі у фазоутворенні [78]. Аналіз фазового складу матеріалів у взаємозв'язку з їх шихтовим складом (вид відходів та глинистої добавки) та температурними умовами їх отримання показує, що на кількість утворених склофази та муліту чинять вплив температура випалу напівфабрикатів та вид відходів. При однакових шихтових складах в матеріалах, що підлягали випалу при більшій температурі (рис. 5.13 (в, г)), утворюється більша кількість склофази і муліту, що позитивно впливає на властивості керамічних матеріалів. В матеріалах,

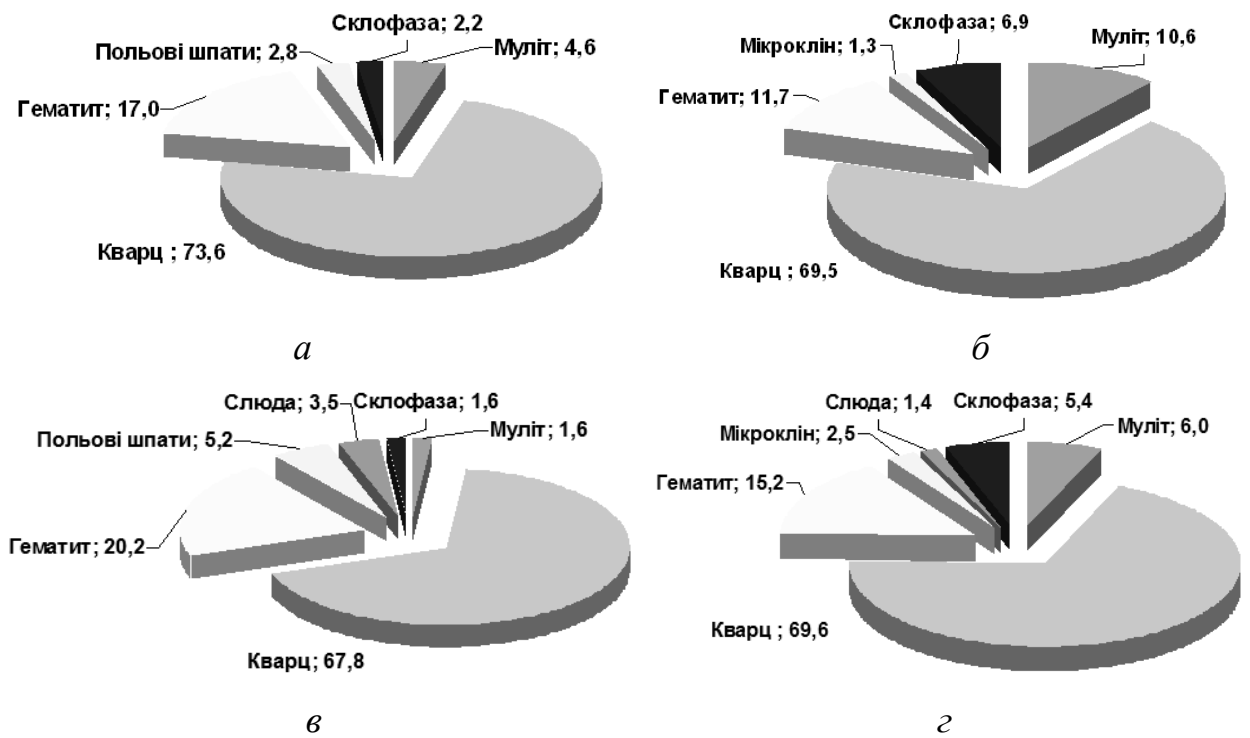


Рисунок 5.13 – Розрахунковий фазовий склад матеріалів, % :

а – матеріал складу 1М ($t = 970 \text{ }^\circ\text{C}$); *б* – матеріал складу 2М ($t = 1030 \text{ }^\circ\text{C}$)

в – матеріал складу 1К ($t = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$); *г* – матеріал складу 2К ($t = 1030 \text{ }^\circ\text{C}$)

отриманих на основі моспінських відходів (рис. 5.13 (а, б)), на відміну від матеріалів на основі комендантських відходів, процес мулітоутворення протікає більш ефективно, що цілком закономірно, враховуючи порівняно більший вміст каолініту в моспінських відходах. Але при цьому слід враховувати встановлені вище чинники, що сприяють мулітизації матеріалів (див. підрозділ 5.2), відповідно до яких саме термічна підготовка є відповідальною за мулітоутворення при основному випалі матеріалів.

Дослідження мікроструктури зразків у зламі при великих збільшеннях з використанням растрового електронного мікроскопу ($\times 300$) показали, що мікроструктура усіх керамічних матеріалів дуже схожа. На мікрорівні в них спостерігається рівномірно-зерниста щільноспечена структура керамічної матриці з поодинокими вкрапленнями відносно крупних пор і кристалічних фаз.

Дослідження структури матеріалів з властивостями лицьової цегли методами оптичної та електронної мікроскопії показали, що цими методами

розрізнити в них можна лише окремі фази. Оптична мікроскопія показала наявність оплавлених зерен кварцу, уламків польових шпатів, оплавлених часточок гематиту бурого кольору. Керамічна матриця сформована крип्टокристалічною речовиною, яка разом з аморфно-склуватою речовиною утворює основну масу матеріалів. Розрізнити мулітову фазу в зразках складів 1М і 1К не вдалося через те, що ця фаза знаходиться у крип्टокристалічному стані, що ускладнює її ідентифікацію мікроскопічним методом.

Комбінування термооброблених відходів з каолінітвмісною глиною у шихті складу 2М створює більш сприятливі умови для утворення муліту при випалі, кількість якого, за даними рентгенофазового аналізу, найбільша серед усіх досліджених зразків (10,6 %). Тому мікроскопічний метод дослідження дозволяє його ідентифікувати у структурі цього зразка (рис. 5.14).

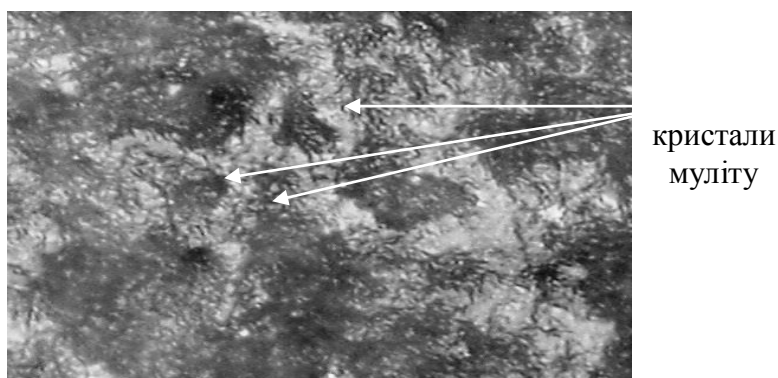


Рисунок 5.14 – Мікроструктура керамічного матеріалу складу 2М
(аншліф, відбите світло, x1000)

Характерною особливістю таких матеріалів є те, що їх структуроутворення супроводжується формуванням голчастого муліту, який досить рівномірно розподіляється в керамічній матриці і надає таким матеріалам високих фізико-механічних властивостей. Швидше за все утворенню голчастого муліту у керамічних матеріалах за такої відносно низької температури випалу (1030 °С) сприяють одразу кілька факторів. По-перше, при попередній термічній підготовці відходів у глинистих мінералах відбуваються перетворення, пов'язані з руйнуванням решітки каолініту і з

утворенням більш реакційноздатного метакаолініту, за участю якого при основному випалі напівфабрикатів швидше утворюється муліт. По-друге, згідно з даними авторів [79], утворення муліту може відбуватися за схемою, встановленою для алюмосилікатних вогнетривів. Відповідно до цієї схеми муліт, який утворюється при випалі напівфабрикатів, формується у призматичній ізометричній формі, тому що ця форма є більш термодинамічно стійкою. При повторному нагріванні матеріалів до високих температур (при експлуатації вогнетривів) з призматичних кристалів утворюються дуже дрібні кристали голчастого муліту. В даному випадку, коли розроблена технологія передбачає повторну термічну обробку (основний більш високотемпературний випал після попередньої термічної підготовки відходів за температур $500 \div 550 \text{ }^\circ\text{C}$), утворення голчастого муліту відбувається, скоріше за все, за означеним механізмом. По-третє, прискоренню мулітоутворення у процесі випалу матеріалів може сприяти відновне середовище всередині зразка, яке утворюється за рахунок присутності в напівфабрикатах вуглецю. Так, за літературними даними автору роботи [80], утворення муліту в присутності водяної пари прискорюється у 3,5 рази, водню – в 2 рази, азоту – в 1,6 рази у порівнянні зі швидкістю перебігу цього процесу в окисному середовищі. Цим же автором також зазначається, що відновлення Fe_2O_3 до стану FeO , який виконує роль мінералізатора, сприяє кристалізації муліту за більш низьких температур і підвищенню його вмісту в керамічних матеріалах. І зрештою, вуглець, який виконує роль паливного компонента, також має прискорювати фізико-хімічні процеси в матеріалі, оскільки надає йому додаткової теплової енергії під час випалу. Враховуючи вплив означених факторів на процеси мулітизації в матеріалах, можна припустити, що саме вони в комплексі сприяють утворенню голчастого муліту в дослідних керамічних зразках.

Отже, дослідженнями структурно-фазового стану матеріалів у зв'язку з їх властивостями встановлено, що в процесі випалу матеріалів на основі термооброблених вуглевідходів з глинистою добавкою формується

керамічний матеріал з порфіроподібною структурою, в якому матриця, що утворилася з відходів, має щільну кристалічну будову з невеликою кількістю пор і являє собою крипнокристалічну речовину (температура випалу 970 і 1000 °С) і крипнокристалічну речовину, армовану голками муліту довжиною не більше 10 мкм (температура випалу 1030 °С). Другий тип структури надає матеріалам підвищеного рівня фізико-механічних властивостей. Проведені дослідження також показали, що утворення структури керамічних матеріалів відбувається переважно за механізмом твердофазового спікання з формуванням як новоутворень муліту і склофази у різних кількостях залежно від температури основного випалу. На формування фазового складу матеріалів також чинить вплив склад мінеральної частини відходів вуглезбагачення. На основі моспінських відходів – побічного продукту подвійного збагачення пісного вугілля, який відрізняється збільшеним вмістом каолініту у порівнянні з комендантськими відходами, – утворюються керамічні матеріали з більшою кількістю муліту і склофази. На основі комендантських відходів, як побічного продукту збагачення антрацитового вугілля, які відрізняються більшим вмістом гідрослюди та вільного кварцу в мінеральній частині, утворюються керамічні матеріали з порівняно меншим вмістом муліту і склофази. Означені відмінності мінеральної частини відходів вуглезбагачення та пов'язані з цим відмінності у фазовому складі керамічних матеріалів приводять до формування різного рівня їх експлуатаційних властивостей – більш високого для керамічних матеріалів на основі моспінських відходів і меншого для матеріалів на основі комендантських відходів.

Таким чином, за результатами досліджень, проведених в напрямку розробки технологій фасадної кераміки на основі термооброблених відходів вуглезбагачення, визначено оптимальні склади мас для виготовлення лицьової цегли і фасадної плитки і технологічні параметри їх виробництва. Для виготовлення лицьової цегли запропоновані шихтові склади, що містять 80 мас. % будь-якого з дослідних відходів у термообробленому вигляді і

20 мас. % полімінерального суглинку при 3 мас. % залишкового вуглецю в масі. Для виготовлення фасадної плитки пропонуються шихтові склади, що містять 85 мас. % термооброблених моспінських відходів і 15 мас. % глини ДНПК-2 або 80 мас. % термооброблених комендантських відходів і 20 мас. % полімінерального суглинку при 3 мас. % залишкового вуглецю. Опрацьовано технологічні параметри напівсухого пресування напівфабрикатів на основі розроблених шихт та температури їх випалу, які забезпечують необхідні властивості керамічних матеріалів. Для отримання лицьової цегли при вологості прес-порошку 9 мас. % питомий тиск пресування має становити 110 кгс/см², що дає змогу отримувати матеріали з водопоглинанням на рівні 12 % і марочністю не нижче М 200 за температур випалу 970 і 1000 °С залежно від використаних відходів. Для отримання фасадної плитки за тієї самої вологості прес-порошків питомий тиск їх пресування має становити 130 кгс/см². Такі параметри пресування при використанні температури випалу 1030 °С забезпечують водопоглинання керамічних матеріалів на рівні 5 ÷ 8 % та значення межі міцності при згині не нижче 17 МПа.

Розроблені технології успішно пройшли промислову апробацію, є об'єктами інтелектуальної власності і призначені для їх впровадження на вуглезбагачувальних підприємствах, які є генераторами відходів флотації. Для таких підприємств ці відходи можуть застосовуватися на допоміжних виробництвах як основна сировина для виготовлення фасадної кераміки з високим ступенем утилізації цих техногенних матеріалів. Економічними розрахунками визначено, що при впровадженні розробленої технології у виробництво лицьової цегли економічний ефект становитиме близько 590 грн на 1000 одиниць продукції за рахунок зниження на 80 % витрат природного газу при випалі виробів.

Більш докладно результати досліджень авторів монографії в даному науковому напрямку наведено в основних роботах [81–84].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Довідник показників якості, обсягу видобутку вугілля та продуктів збагачення / [І. П. Курченко, П. Т. Скляр, Є. Є. Гарковенко та ін.]. – Луганськ : ТК 92, 2010. – 68 с.
2. Куруленко С. С. Екологія Донеччини : стан та перспективи / С. С. Куруленко // Схід. – 2000 – № 6. – С. 38 – 41.
3. К геоэкологии Донецкого каменноугольного бассейна / Б. С. Панов, О. А. Шевченко, А. М. Дудык [и др.] // Известия ВУЗов.– Сер. Геология и разведка. – 1998. – № 5. – С.138 – 140.
4. Целуйко О. В. К вопросу использования отходов углеобогащения / О. В. Целуйко, Т. П. Волкова // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – 2007. – С. 43 – 47.
5. Ливень О. Технологии обогащения рядового угля на поверхностных комплексах шахт / О. Ливень // Энергобизнес. – 2011. – № 40. – С. 54 – 58.
6. Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2007. – 368 с.
7. Управление опасными промышленными отходами. Современные проблемы и решения / [А. М. Касимов, Л. Л. Товажнянский, В. И. Тошинский, Д. В. Сталинский]; под ред. А. М. Касимова. – Х. : НТУ «ХПИ», 2009. – 500 с.
8. Семиноженко В. П. Промышленные отходы: проблемы и решения / В. П. Семиноженко, Д. В. Сталинский, А. М. Касимов. – Х. : Индустрия, 2011. – 544 с.
9. Рязанов А. Н. Экологические и экономические аспекты использования углесодержащих отходов при производстве строительных материалов / А. Н. Рязанов, В. И. Винниченко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – С. 145– 152.

10. Вторичные материальные ресурсы угольной промышленности. Справочник; гл. редкол. : А. Е. Юрченко и др. – М. : Экономика, 1984. – 96 с.
11. Типич Л. В. Геолого-промышленная типизация техногенных материалов угольного ряда / Л. В. Типич // Разведка и охрана недр. – 2006. – № 9. – С.60 – 65.
12. Крупа А. А. Химическая технология керамических материалов / А. А. Крупа, В. С. Городов. – К.: Вища школа, 1990. – 399 с.
13. Horsfall David W. Процессы обогащения твердого угля гравитационными методами / David W. Horsfall, Stanislaw Blaszczyński, Witold Z. Drogon // 12th International Coal Preparation Congress, 23–27 may 1994. – Cracow, 1994. – P. 217 – 221.
14. Уголь. Обогащение. Термины и определения : ГОСТ 17321-71. – [Действует с 1971-07-12]. – М. : Изд-во стандартов, 1972. – 13 с.
15. Техника и технология обогащения углей / [В. В. Беловолов, Ю. Н. Бочков, М. В. Давыдов и др.]; под ред. В. А. Чантурия, А. Р. Молявко. – М. : Наука, 1995. – 622 с.
16. Шламы, их улавливание и обезвоживание / [Т. Г. Фоменко, И. С. Благов, А. М. Коткин, В. С. Бутовецкий]. – М. : Недра, 1968. – 203 с.
17. Обогащение полезных ископаемых. Комплексное использование сырья, продуктов и отходов обогащения / [А. В. Ремезов, В. Г. Харитонов, О. В. Сорокина и др.]. – Кемерово : Кузбассвуиздат, 2006. – 327 с.
18. Опыт обогащения шламов ОАО «Ясиновский коксохимический завод» / А. В. Сафонов, И. В. Токарев, А. В. Андриенко [и др.] // Углекимический журнал. – 2008. – № 5–6.– С. 77 – 81.
19. Cheremisinoff N. P. Liquid Filtration / N. P. Cheremisinoff – [2nd Edition]. – Woburn: Butterworth-Heinemann, 1998. – 326 p.
20. Green D. W. Perry's chemical engineers' handbook / D.W. Green, R.H. Perry – [8th Edition]. – NY. : McGraw-Hill, 2008. – 2851 p.
21. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний :

ГОСТ 10742–71. – [Действует с 1972-02-01]. – М. : Изд-во стандартов, 1972. – 13 с.

22. Топливо твердое. Определение и представление показателей фракционного анализа. Общие требования к аппаратуре и методике : ГОСТ 4790–93 (ИСО 7936-92). – [Действует с 2002-07-01]. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 19 с.

23. Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре : ГОСТ 2059-95 (ИСО 351-96). – [Действует с 1997-01-01]. – М. : Стандартиформ, 2008. – 14 с.

24. Серегин А. И. Переработка угольных шламов в товарные продукты нетрадиционным физико-химическим воздействием : автореф. дис. на соискание научн. степени канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» / А. И. Серегин – М., 2009. – 24 с.

25. Михайлов В. М. Технология производства керамических изделий на основе отходов промышленности / В. М. Михайлов, Н. Т. Кривоносова. – К : Будівельник, 1983 – 80 с.

26. Основи хімії і фізики горючих копалин / [В. І. Саранчук, М. О. Ільяшов, В. В. Ошовський, В. С. Білецький]. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.

27. Миронов К. В. Справочник геолога-угольщика / К. В. Миронов. – М. : Недра, 1991. – 363 с.

28. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам : ГОСТ 25543-88. – [Действует с 1990-01-01]. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 17 с.

29. Абдрахимова Е. С. К вопросу о высолах на керамических кирпичах / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2010. – № 1. – С. 19 – 23.

30. Влияние карбонатного шлама на фазовые превращения при обжиге керамического кирпича / А. Н. Бородин, Д. Ю. Денисов, Е. С. Абдрахимова

[и др.] // Известия вузов. Строительство. – 2007. – № 1. – С. 64 – 69.

31. Кривоносова Н. Т. Опыт производства изделий строительной керамики с использованием местного сырья и отходов промышленного производства / Н. Т. Кривоносова. – К. : Знание, 1984. – 15 с.

32. Відходи промисловості для будівельних виробів. Терміни та визначення : ДСТУ Б А.1.1-26-94. – [Чинний від с 1995-01-01]. – К. : Держкоммістобудування України, 1997. – 54 с.

33. Бурмистров В. Н. Производство кирпича полусухого прессования из отходов углеобогащения / В. Н. Бурмистров, Е. Ш. Шейнман // Строительные материалы. – 1986. – № 12. – С. 11 – 12.

34. Безклінкерні в'язучі матеріали лужної активації / Г. М. Шабанова, К. В. Попсуй, Д. Ю. Марков [та ін.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012. – № 63. – С. 3 – 10.

35. Петров В. П. Теоретические и практические основы получения пористых заполнителей из топливосодержащих отходов промышленности: автореф. дис. на соискание научн. степени докт. техн. наук : спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / В. П. Петров. – Самара, 2007. – 35 с.

36. Виговская А. П. Температурный режим обжига стеновых керамических изделий из отходов флотации углей: дис. ... кандидата техн. наук : 05.13.07 / Виговская Анна Павловна – К., 1986. – 164 с.

37. Кочеврягина А. В. Керамическая плитка из отходов углеобогащения / А. В. Кочеврягина, А. В. Мокляк, В. Ф. Панова // Молодые ученые Кузбасса : Межвуз. сборник научн. трудов. – Кемерово, 1998. – С. 102 – 103.

38. Сырьевая смесь для изготовления облицовочной керамической плитки : пат. 23024 Российская Федерация : МПК С04В33/00 / Панова В. Ф., Столбоушкин А. Ю., Веселовская Т. Е., Баева Е. Ф.; заявитель и патентообладатель Сибирский Государственный индустриальный университет. – № 2258684; заявл. 29.13.2003; опубл. 20.08.2005, Бюл. № 23.

39. Технологические особенности получения каменно-керамических изделий на основе углеотходов / Е. Ю. Федоренко, М. И. Рыщенко,

Л. А. Михеенко [и др.] // Сотрудничество для решения проблемы отходов [Электронный ресурс] : 8 Междунар. конф. 2011 г. – Харьков, 2011. – Режим доступа : <http://waste.ua/cooperation/2011/theses//fedorenko.html>.

40. Сырье глинистое. Общие требования к методам анализа : ГОСТ 21216.0-93. – [Действует с 1995-01-01]. – М. : Изд-во стандартов, 1994. – 4 с.

41. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов : ГОСТ 30108-94. – [Действует с 1995-01-01]. – М. : Стандартиформ, 2007. – 11 с.

42. Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Регламентовані радіаційні параметри. Допустимі рівні : ДБН В.1.4-1.01-97. – [Чинний від с 1998-01-01]. – К. : Держкоммістобудування України, 1998. – 5 с.

43. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ - 97). – К. : МОЗ, 1997. – 121 с.

44. Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода : ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625-96). – [Действует с 1997-01-01]. – М. : Изд-во стандартов, 2001. – 23 с.

45. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности : ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97). – [Действует с 1997-01-01]. – М. : Стандартиформ, 2006. – 8 с.

46. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ : ГОСТ 6382-2001 (ИСО 562-98, ИСО 5071-1-97). – [Действует с 1997-01-01]. – М. : Изд-во стандартов, 2003. – 16 с.

47. ASTM Diffraction data cards and alphabetical grouped numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977.

48. Практикум по технологии керамики / [Н. Т. Андрианов, А. В. Беяков и др.]; под ред. И. Я. Гузмана. – М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с.

49. Будівельні матеріали. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація : ДСТУ Б В.2.7-60-97. – [Чинний від

1997-01-01]. – К. : Держкоммістобудування України, 1997. – 15 с.

50. Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів : ДСТУ Б В.2.7-42-97. – [Чинний від 2001-08-01]. – К. : Держкоммістобудування, 2001. – 19 с.

51. Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе : ГОСТ 8462-85. – [Действует с 1985-08-01]. – М. : Изд-во стандартов, 1985. – 6 с.

52. Плитки керамічні. Методи випробувань. Визначення границі міцності на згин : ДСТУ Б В.2.7-118-2002. – [Чинний від 2002-01-01]. – К. : Укрархбудінформ, 2002. – 24 с.

53. Книгина Г. И. Лабораторные работы по технологии строительных и легких пористых заполнителей / Г. И. Книгина, Э. Н. Вершинина – М. : Вища школа, 1972. – 207 с.

54. Будівельні матеріали. Сировина глиниста органіномінеральна з відходів вуглевидобутку та вуглезбагачення для керамічних виробів. Технічні умови : ДСТУ Б В.2.7-9-94. – [Чинний від 1994-04-01]. – К. : Мінбудархітектури України, 1994. – 7 с.

55. Иванова В. П. Термический анализ минералов и горных пород / [В. П. Иванова, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розина]. – Л. : Недра, 1974. – 399 с.

56. Использование отходов угольной промышленности в качестве сырья для производства керамических стеновых изделий / В. Н. Бурмистров, Д. А. Варшавская, В. Т. Новинская [и др.] // Обзорная информация ВНИИЭСМ. – 1976. – С. 12 – 18.

57. Лидин Р. А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочка. – М. : Химия, 1987. – 320 с.

58. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин. – М. : Химия, 2000. – 480 с.

59. Вироби керамічні клінкерні. Технічні умови : ДСТУ Б В.2.7-245:2010. – [Чинний від 2011-09-01]. – К. : Мінрегіонбуд України, 2011. – 15 с.

60. Перспективы использования и применение отходов горнодобывающей промышленности в производстве плотнospеченной строительной керамики / М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Л. А. Михеенко [и др.] // Сб. научн. трудов по материалам XVIII междунар. науч.-техн. конф., 7–11 июня 2010 г. : текст докл. – Харьков : УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2010. – С. 81 – 88.

61. Федоренко О. Ю. Технологія виготовлення клінкерних керамічних виробів на основі відходів вуглевидобування / О. Ю. Федоренко // Экология и промышленность. – 2009. – № 1. – С. 46 – 51.

62. Створення ресурсозаощадних технологій керамічних матеріалів з використанням нових видів вітчизняної мінеральної сировини / О. Ю. Федоренко, В. В. Цовма, Л. П. Щукіна [та ін.] // III всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю, 21-24 вересня 2011 р. : збірник наукових статей. Т 1. – Вінниця : ВНТУ, 2011. – С. 220 – 222.

63. Федоренко Е. Ю. Технологические аспекты повышения качества клинкерных керамических материалов / Е. Ю. Федоренко, М. И. Рыщенко, Л. В. Присяжная // Збірка наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного. – Харків : Каравела, 2011. – № 111. – С. 199 – 207.

64. Федоренко О. Ю. Кам'яно-керамічні матеріали з відходів вугільної промисловості / О. Ю. Федоренко, С. М. Миколаєнко, Л. В. Руденко // Керамика: наука и жизнь. – 2011. – № 2 (12). – С.10 – 23.

65. Карпачева А. А. Использование отходов углеобогащения в производстве керамических изделий / А. А. Карпачева // Ресурсосберегающие технологии. Экспресс–информация. – М. : ВИНТИ. – 2011. – №17. – С. 6 – 8.

66. Спосіб підготовки відходів гравітаційного вуглезбагачення для використання у виробництві стінової кераміки : пат. 23024 Україна : МПК С04В 33/02 / Войтенко Б. І., Рубчевський В. М., Чернишов Ю. О., Шмиговський М. Я., Хлопков Л. П., Чернишов Б. Ю.; заявник та власник

Відкрите акціонерне товариство «Запоріжжкокс». – № 94107288; заявл. 18.10.1994; опубл. 30.06.1998, Бюл. № 3.

67. Сырьевая смесь для получения керамических изделий : пат. 2327668 Российская Федерация : МПК С 04В33/132 / Карпачева А. А., Панова В. Ф., Микова Е. П.; заявитель и патентообладатель Сибирский государственный индустриальный университет. – № 2006135268/03; заявл. 05.10.06; опубл. 27.06.08, Бюл. № 18.

68. Карпачева А. А. Стеновые керамические изделия на основе отходов углеобогащения и железосодержащих добавок : автореф. дис. на соискание научн. степени канд. техн. наук : спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / А. А. Карпачева. – Новосибирск, 2009. – 21 с.

69. Сайбулатов С. Зола ТЭС в производстве строительной керамики / С. Сайбулатов, С. Сулейманов, М. Кулбеков. – Алма-Ата : Казахстан, 1986. – 144 с.

70. Беркман А. С. Структура и морозостойкость стеновых материалов / А. С. Беркман, И. Г. Мельникова. – М. : Госстройиздат, 1962. – 167 с.

71. Способ изготовления керамического кирпича из углеотходов : А. с. 1712339 А1 СССР: С 04 В 33/02 / Мороз Б. И., Сидорович Я. И., Хрундже А. В., Карпинская И. А., Павлюк Л. Ф., Лазорик С. И. – № 4325885/33 ; заявл. 09.11.87 ; опубл. 15.02.92, Бюл. № 6.

72. Пилипчук М. І. Основи наукових досліджень. Підручник / М. І. Пилипчук, А. С. Григор'єв, В. В. Шостак. – К. : Знання, 2007. – 270 с.

73. Assessment of clayey raw material suitability for wall and façade ceramic production / G. Lisachuk, L. Shchukina, V. Tsovma [and oth.] // Glass & Ceramics. – 2013. – № 7. – Vol. 70. – P. 89 – 94.

74. Цегла та камені керамічні рядові і лицьові. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-61-97. – [Чинний від 2010-01-01]. – К : Укрархбудінформ, 2009. – 27 с.

75. Плитки керамічні. Технічні умови : ДСТУ Б В.2.7-282:2011 (EN 14411:2006, NEQ) – [Чинний від 2013-01-01]. – К: Укрархбудінформ,

2012. – 15 с.

76. Кривоносова Н. Т. Совершенствование производства санитарных керамических изделий / Н. Т. Кривоносова, А. И. Чеберко. – 2-е изд., перераб. и доп. – Запорожье: Дикое поле, 2008. – 346 с.

77. Кондратенко В. А. Керамические стеновые материалы : оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства / В. А. Кондратенко. – М. : Композит, 2005. – 512 с.

78. Shackelford J. F. Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing / J. F. Shackelford, R. H. Doremus. – New York : Springer, 2008. – 201 p.

79. Стрелов К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кашеев, П. С. Мамыкин. – М. : Metallurgy, 1988. – 528 с.

80. Мороз И. И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий / И. И. Мороз. – М. : Стройиздат, 1984. – 334 с.

81. Особливості використання оргіно-мінеральної сировини Донецької області в технології фасадної кераміки / Л. П. Щукіна, Г. В. Лісачук, В. В. Цовма [та ін.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С. 179 – 182.

82. Цовма В. В. Застосування високовуглецевих відходів збагачення вугілля у виробництві будівельної кераміки / В. В. Цовма // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 63. – С. 124 – 131.

83. Розробка технологічних параметрів виробництва лицьової цегли на основі відходів флотаційного збагачення вугілля / Г. В. Лісачук, Л. П. Щукіна, В. В. Цовма [та ін.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – 2013. – № 2 (21). – С. 145 – 149.

84. Відходи збагачення пісного вугілля як сировинна база виробництва фасадної кераміки / М. І. Рищенко, Л. П. Щукіна, В. В. Цовма [та ін.] // Экология и промышленность. – 2015. – № 4. – С. 93 – 97.

Наукове видання

ЛІСАЧУК Георгій Вікторович

ЩУКІНА Людмила Павлівна

ФЕДОРЕНКО Олена Юріївна

ЦОВМА Віталій Віталійович

КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ВУГІЛЬНОЇ
ПРОМИСЛОВОСТІ

Монографія

Роботу до видання рекомендувала *В. В. Штефан*

Редактор *Л. Л. Яковлева*

План 2016 р., поз 82.

Підп. до друку 15.09.2016 р. Формат 60 × 84 1/16.
Папір офсетний. Друк цифровий
Гарнітура Times. Ум. друк. арк. 8,1. Наклад 100 пр.
Зам. № 16..... Ціна договірна.

Видавець і виготовлювач : ФОП Панов А.М.
Свідоцтво серії ДК № 4847 від 06.02.2015 р.
М.Харків, вул.Жон Мироносиць (Раднаркомівська),10,оф.6
Тел..+38(057)714-06-74, +38 (050)976-32-87
copy@vlavke.com.ua, [http:// vlavke.com.ua](http://vlavke.com.ua)