

Я.А. Калимон, С.О. Микула, О.Я. Микула  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ СТІННИХ ВИРОБІВ

Ї Калимон Я.А., Микула С.О., Микула О.Я., 2013

Досліджено властивості сировинних сумішей для виготовлення стінних виробів, які містять відходи збагачення вугілля, глину і тверді добавки – марганцеву руду та вапняк. Досліджено також якісні показники виробів і ступінь зв'язування Сульфуру під час термооброблення, яке здійснювали у виробничих умовах за температури 950 °С.

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

**In this article properties of raw material mixtures for making of wall wares, which contain wastes of enriching of coal, clay and hard additions – manganese ore and limestone were investigated. Also, high-quality indexes of wares and degree of fastening of Sul'furu during termoobroblennya, which was conducted in production terms for the temperatures of 950 °С were examined.**

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

**Вступ.** Вугілля Львівсько-Волинського басейну містить значну кількість (до 30 %) мінеральних компонентів (глинистих мінералів), тому після видобування його піддають збагаченню (флотації). З відходів збагачення (хвостів флотації) можна безпосередньо виробляти цеглу або додавати до глини під час її виробництва [1]. Ці відходи містять значну кількість вугілля, що економить газове паливо (до 90 %) під час високо-енергозатратного термооброблення стінних виробів. Отже, використання відходів вуглезбагачення економить: енергоресурси (природний газ, вугілля тощо) на випалювання цегли; сировину (глину); затрати на складування і зберігання відходів; оренду землі.

Проведені в Україні і інших країнах дослідження дали змогу розробити технологію одержання стінних виробів на основі відходів збагачення вугілля. Водночас, у відходах вуглезбагачення є сполуки Сульфуру (пірит, сульфовмісні органічні сполуки), які під час випалювання цегли окиснюються до сульфур (IV) оксиду і виділяються у атмосферу. Це є основне гальмо використання цих відходів для виробництва цегли. Очищення викидних газів таких виробництв є високозатратним і економічно недоцільним.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У попередніх дослідженнях запропоновано до шихти, яка містить відходи збагачення вугілля, вводити тверді добавки, що містять у своєму складі CaO і MnO<sub>2</sub> та переводити сполуки Сульфуру у термічностійкі і водонерозчинні речовини, зокрема, кальцію сульфат. Проведені нами у лабораторних умовах дослідження дали змогу підібрати співвідношення цих компонентів у сировинних сумішах. Вони становлять MnO<sub>2</sub>:S=1,8...2 : 1 і CaCO<sub>3</sub>:S=3,5...4 : 1 або CaO:S=1,96...2,25:1 [2]. Однак дослідження проводили із використанням чистих реагентів, які є дорогі і дефіцитні.

**Постановка проблеми.** Вирішення питання усунення виділення сульфур (IV) оксиду під час термооброблення сировинних сумішей, які містять відходи збагачення вугілля, шляхом внесення

марганцевої руди та природних мінералів кальцію карбонату дало б змогу різко зменшити забруднення довкілля і ширше залучати у сферу промислового виробництва ці багатотоннажні відходи.

**Мета роботи.** Підібрати природні мінеральні сировинні матеріали, що містять CaO і MnO<sub>2</sub>, і досягти різкого зменшення виділення сульфуру (IV) оксиду у газову фазу під час термооброблення, та провести дослідження взірців, виготовлених із різних сировинних сумішей.

#### Експериментальна частина.

Для досліджень використали такі сировинні матеріали: 1) вапняк, 2) крейду; 3) марганцеву руду Запорізького родовища; 4) відходи збагачення вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну; 5) глину. Хімічний склад сировинних матеріалів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

#### Хімічний склад компонентів сировинних сумішей

Назва сировини	Вміст оксидів, мас. %										Втрати під час випалювання
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	MnO	
Відходи збагачення вугілля	44,30	19,63	6,58	4,17	0,61	1,06	1,64	1,23	--	--	20,78
Глиниста сировина	50,29	32,12	2,12	--	0,94	2,65	1,87	1,41	--	--	8,60
Вапняк	1,5	0,4	0,11	--	--	53,42	0,57	0,41	--	--	43,59
Крейда	1,00	0,30	0,13	--	--	46,82	0,48	0,27	--	--	51,00
Марганцева руда	20,70	1,70	2,50	--	--	3,90	1,50	1,95	38,00	15,30	14,45

За даними хімічного аналізу (табл. 1) вказані відходи збагачення вугілля, представлені такими мінералами: аргіліт, алевроліт, кварц тощо. За вмісту 15 % вугілля у відходах збагачення їх теплотворна здатність становить ~ 1500 кДж/кг і пропорційно зростає із збільшенням вмісту. Сульфур у відходах знаходиться у таких сполуках: полісульфуриди і сульфуриди металів (полісульфуридний); органічні сполуки Сульфуру (органічний); сульфати металів (сульфатний). Для досліджень використали усереднену пробу відходів збагачення вугілля, яка містила Сульфуру: полісульфуридного – 2,07 %, органічного – 1,05 %, сульфатного – 0,78 %, загального 3,91 %. Полісульфуридний та органічний Сульфур повністю переходить у сульфур (IV) оксид і виділяється у газову фазу.

Глиниста сировина – каолінито-монтморелонітового типу з додатками пісковика, польових шпатів та високим вмістом феруму (III) оксиду.

Марганцева руда належить до окисних піролюзитових руд із високим вмістом MnO<sub>2</sub>.

Сировинні компоненти подрібнювали і просіювали через сито 0,5 мм. Їх дозували і готували суміші за попередньо встановленими співвідношеннями CaO і MnO<sub>2</sub> до S [2] (табл. 2), ретельно перемішували, додавали воду і з суміші вологістю 18–20 % способом пластичного пресування за традиційною технологією формували зразки. Їх висушували за кімнатної температури. Термооброблення здійснювали у промисловій тунельній печі цегельного заводу Сокальського заводууправління будівельних матеріалів під час випалювання цегли за максимальної температури 950 °С. Дослідження випалених зразків проводили згідно зі стандартами: визначення вмісту Сульфуру у сульфатній та сульфуридній формах у випалених виробках проводили за ДСТУ (ГОСТ 8606-93); визначення межі міцності під час стиснення і вигину – за ДСТУ Б В.2.7-248:2011; визначення водопоглинання – за ДСТУ Б – В.2.7-42-97. Результати випробувань одержаних виробів із запропонованих сировинних сумішей і відповідність їх до ДСТУ Б В.2.7-61-97 показані у табл. 3. Ступінь зв'язування Сульфуру визначали за відношенням Сульфуру у випалених виробках до загального у початковій суміші.

Як видно із результатів (табл. 3), використання запропонованих сировинних додатків – вапняку або крейди та марганцевої руди різко зменшує виділення сульфуру (IV) оксиду за межі взірців і ступінь зв'язування досягає 85–92 %. Одержані випалені зразки мають достатню морозостійкість для стінних виробів – більше 15 циклів замороження і розмороження, високу міцність на стиск 12,6–12,9 МПа. Густина взірців становить 1,69–1,85 г/см<sup>3</sup>. Ці показники якості дають змогу рекомендувати запропоновані сировинні суміші для виготовлення цегли звичайної.

Використовувати відходи збагачення вугілля із вмістом Сульфуру вище 4 % доцільно лише як вигоряючі добавки до глин, оскільки це потребує підвищення вмісту додатків, що приводить до різкого зменшення міцності зразків.

Таблиця 2

### Склад сировинних сумішей

Компоненти суміші	Вміст компонентів, % мас.								
	№ зразків	1	2	3	4	5	6	7	8
Глиниста сировина		60	72	76	73	71	---	---	---
Відходи збагачення вугілля		30	20	15	20	20	80	75	75
Вапняк		5	3	4	3	---	10	10	12
Крейда		---	---	---	---	4	---	---	---
Марганцева руда		5	5	5	4	5	10	15	13
Співвідношення у сировинній суміші									
CaO : S		2,27:1	2,04:1	3,64:1	2,04:1	2,40:1	1,71:1	1,82:1	2,18:1
MnO <sub>2</sub> :S		1,62:1	2,42:1	3,23:1	1,94:1	2,42	1,21:1	1,94:1	1,68:1

Таблиця 3

### Результати досліджень зразків із запропонованих сировинних сумішей

Показники якості	№ зразків							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ступінь зв'язування Сульфуру, %	85	90	92	91	90	85	92	87
Повна усадка	7,0	6,6	6,5	6,2	6,6	6,0	6,7	7,0
Середня густина, г/см <sup>3</sup>	1,79	1,85	1,80	1,82	1,85	1,79	1,85	1,69
Водопоглинання, %	16,1	16,9	15,6	16,4	16,8	16,9	16,6	16,4
Границя міцності на стиск, МПа	12,9	12,66	12,75	12,6	12,75	12,9	12,66	12,75
Морозостійкість, циклів	>15	>15	>15	>15	>15	>15	>15	>15
Відповідність марці виробу 125 згідно ДСТУ Б В.2.7-61-97	так	так	так	так	так	так	так	так

**Висновки.** Для зв'язування сполук Сульфуру під час випалення стінних виробів, що містять відходи збагачення вугілля, найпридатнішими сировинними матеріалами є марганцева руда та вапняк або крейда. Різниці від використання вапняку або крейди немає.

Розроблені і запропоновані сировинні суміші дають змогу різко зменшити викид сульфуру (IV) оксиду у атмосферу під час їх термооброблення. Досягнутий ступінь зв'язування 80–92 %.

Одержані із запропонованих сировинних сумішей дослідні зразки мають високі показники якості. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-61-97 марка виробів із запропонованих сумішей – М 125.

Використовувати відходи збагачення вугілля із вмістом Сульфуру вище 4 % доцільно лише як вигоряючі добавки до глин.

1. *Энергосберегающие технологии производства стеновой керамики / Д.И. Швайка, А.П. Виговская, О.Ф.Шкарлинский. – К.: Будівельник, 1987, – С. 118.* 2. *Яворський В.Т., Калимон Я.А., Верховий А.І., Микула О.Я. Перетворення сполук сірки у нерозчинні речовини при виробництві будівельної цегли. // Тр. Одеського политех. ин-та. Вып. 3 (15). – 2001. – С. 300–302.*