

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

МИКУЛА Олег Ярославович

РОЗРОБКА ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ І ТЕХНОЛОГІЇ  
ЗВ'ЯЗУВАННЯ СПОЛУК СІРКИ В ПРОЦЕСІ ОБПАЛЕННЯ  
БУДІВЕЛЬНОЇ ЦЕГЛИ ІЗ ВІДХОДІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ З ДОБАВКАМИ

05.17.01. Технологія неорганічних речовин

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ - 1996



AB 34.88

## Дисертація в рукописі

Робота виконана в Державному університеті  
"Львівська політехніка"

Науковий керівник доктор технічних наук  
академік, професор Яворський В. Т.

Науковий консультант доктор технічних наук  
професор Дубіль О. С.

Офіційні опоненти доктор технічних наук  
професор Семенишин Є. М.  
кандидат технічних наук  
с. н. с., Сеньків С. І.

Провідна організація Сокальське заводоуправління  
будівельних матеріалів

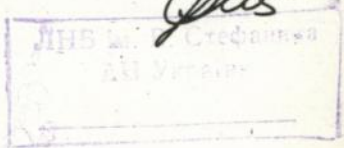
Захист дисертації відбудеться "17" 06 1996 року о 14 год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 04.06.12 при Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою:  
290646, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, учбовий корпус 9.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ДУ "Львівська політехніка"

Автореферат розіслано "14" 05 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
к. т. н., доцент

Я. І. Вахула



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертації. Науково-технічний прогрес надто ускладнив взаємовідносини суспільства з навкіллям. Людина, застосовуючи різноманітні технічні засоби, за порівняно короткий проміжок часу різко порушила хід природніх процесів, накопичила в природі величезні маси різноманітних промислових відходів. Щорічно людство добуває приблизно 100 млрд. тон різних корисних копалин, використовуючи лише дуже незначну їх частину. Решту воно викидає у відвали.

З розвитком промисловості природні ресурси вичерпуються, що створює все більші труднощі в забезпеченні суспільства матеріальними благами. Тому дуже важливим стає залучення в сферу промислового виробництва багаточисельних відходів.

Для будівельної індустрії значний інтерес представляють відходи вуглезабагачення. Так, тільки на Червоноградській збагачувальній фабриці (ЦЗФ "Червоноградська") щорічно одержується близько 4,5 млн. тон цих відходів. За хімічним і мінералогічним складом вказані відходи придатні для виробництва будівельної цегли, а наявність у них до 3...5% вуглецю зумовить певну економію теплової енергії при обпаленні будівельної цегли. Однак, відходи вуглезабагачення містять 2...4% сірки, яка в процесі обпалення цегли переходить в  $SO_2$  і з димовими газами викидається в атмосферу. Величезні об'єми викидних газів і низький вміст в них двооксиду сірки ( $0,15...0,4 \text{г/м}^3$ ) зумовлюють практичну неможливість організації очистки цих газів. Затрати на будівництво очисних споруд і їх експлуатацію будуть надзвичайно великі. Отже необхідний принципово новий підхід, який би дозволив запобігти забруд-

ненню довкілля надзвичайно шкідливими викидами  $SO_2$ . Виходячи з наведеного була визначена мета дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота є складовою частиною плану науково-дослідних робіт кафедри хімії і технології неорганічних речовин (ХТНР) Державного університету "Львівська політехніка" (ДУ "ЛП") і виконувалась згідно наказу МінВУЗу УРСР №78 від 21.03.1991 р. та державної науково-технічної програми Б.3.3. "Екологічно чисті технології комплексного використання сірковмісної сировини і відходів виробництва".

Мета роботи. Розробка теоретичних основ зв'язування сполук сірки компонентами керамічної шихти в процесі її обпалення, і на цій основі розробка технологічного режиму екологічно чистого виробництва будівельної цегли із відходів вуглебагачення з добавками.

Складність вирішення цього питання полягає в тому, що добавки до вуглевідходів повинні мати високу хімічну спорідненість до сполук сірки, бути дешевими, доступними і не погіршувати фізико-технічні властивості цегли. Крім того, оптимальний технологічний режим зв'язування сполук сірки добавками не повинен істотно відрізнятись від існуючого режиму обпалення цегли. Тому дослідження проводились в рамках вищевикладеного.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні питання:

1. Визначити хімічний, мінералогічний, гранулометричний склад відходів вуглебагачення і форм знаходження в них сірки.
2. Виконати термодинамічний аналіз реакцій, які можуть протікати в процесі обпалення відходів вуглебагачення.
3. Вивчити закономірності виділення сполук сірки в піч-

ні гази при обпаленні вуглевідходів в окисному і відновному середовищах печі.

4. Дослідити вплив природи добавок, технологічних умов обпалення цегли на ефективність і повноту вловлення сполук сірки керамічною шихтою на основі відходів вуглебагачення з добавками.

5. Провести дослідження фізико-технічних характеристик цегли, одержаної з вуглевідходів і добавок.

6. На основі одержаних закономірностей і залежностей розробити технологічний режим виробництва будівельної цегли із відходів вуглебагачення з добавками і провести його техніко-екологічну оцінку.

#### Наукова новизна роботи.

1. Запропоновано використати підвищену хімічну спорідненість кальцію до сполук сірки як основу для пошуків ефективних сірков'язуючих добавок.

2. Виявлені закономірності окислення і відновлення сірковмісних сполук, що містяться у відходах вуглебагачення, в залежності від ряду факторів.

3. Одержані закономірності зв'язування сполук сірки керамічною шихтою в залежності від природи і питомої витрати добавки, температурного режиму процесу, вмісту кисню в пiчних газах, інтенсивності нагрівання шихти.

Одержані закономірності і залежності складають теоретичну основу для розробки екологічно чистої технології будівельної цегли на основі відходів вуглебагачення з добавками.

#### Практична цінність роботи.

Запропонована методика підбору мінеральних добавок і їх питомої витрати для зв'язування сполук сірки в процесі обпалення.

лення керамічної маси. Розроблений технологічний режим екологічно чистої технології одержання будівельної цегли на базі відходів вуглебагачення. Видані рекомендації для удосконалення існуючої технологічної схеми одержання будівельної цегли. Реконструкція не вимагає значних капітальних затрат і заключається в доповненні існуючої схеми бункером-дозатором. Застосування розробленої технології дозволить залучити відходи вуглебагачення для одержання будівельної цегли, практично виключити забруднення атмосфери шкідливим двооксидом сірки, використати відходи цементної промисловості і вапнякових кар'єрів. Будівельна цегла, що одержується при цьому, за своїми фізико-технічними характеристиками відповідає Державним стандартам.

Автор захищає:

1. Метод знешкодження сполук сірки в процесі обпалення керамічних мас.
2. Метод підбору активних сірков'язучих добавок, які переводять сірку в термічностійкі і водонерозчинні сполуки.
3. Закономірності процесів окислення, відновлення і зв'язування сполук сірки при обпаленні сірковмісної маси в процесі виробництва будівельної цегли.
4. Теоретичні основи екологічно чистої технології обпалення керамічної маси при виробництві будівельної цегли на базі відходів вуглебагачення з добавками.
5. Технологічну схему і технологічний режим виробництва будівельної цегли на базі відходів вуглебагачення з добавками.

Апробація роботи та публікації. За результатами роботи опубліковано 8 статей і тез доповідей на конференціях, отримано 1 авторське свідоцтво. Основні положення викладено і

обговорено на XIV Всесоюзній міжвузівській конференції в ТНР (м. Львів, 1988), на всесоюзній конференції (м. Сиктивкар, 1989), на науково-технічних конференціях ДУ "ЛП" (1986...96 років).

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури та викладена на 145 сторінках машинописного тексту, містить 35 малюнків, 17 таблиць. Список цитованої літератури складається з 180 найменувань.

Особистий внесок дисертанта полягає в проведенні термодинамічних розрахунків, експериментальних досліджень, обробці та інтерпретації одержаних даних, формуванні основних положень і висновків.

Методологія і основні методи наукових досліджень. При виконанні роботи застосовано методи хімічного, рентгенофазового, дериватографічного, седиментаційного, дилатометричного аналізу, а також методи визначення фізико-механічних показників якості випалених виробів. Експериментальні дослідження проведені на змонтованій автором лабораторній установці. Термодинамічний аналіз, обробка експериментальних даних виконувалась в використанні ЕОМ марки ІВМ - 486 DX4.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

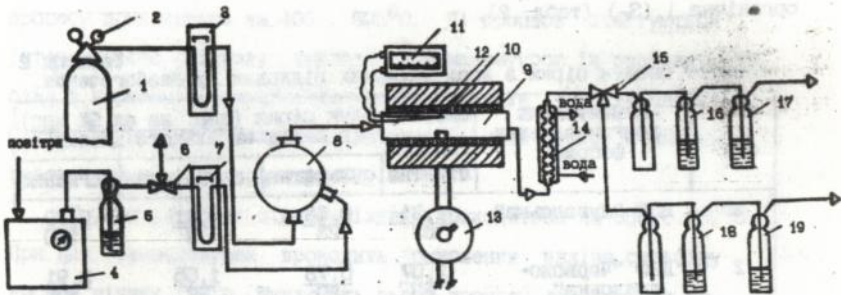
У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована основна її мета, визначені основні питання, які необхідно було вирішити в ході виконання роботи; перераховані найбільш важливі положення, одержані автором і які представляють наукову і практичну цінність.

В розділі I приведений критичний аналіз існуючих методів очистки газів від двооксиду сірки та способів зв'язування сполук сірки в керамічній масі в процесі її обпалення.

Показано, що застосування відомих методів очистки пічних газів недоцільно. Обгрунтована необхідність пошуку такого підходу, який би дозволив запобігти переходу сірковмісних сполук із керамічної маси в газову фазу. Це може бути досягнуто шляхом введення в керамічну масу певних речовин, які б переводили сполуки сірки під час випалу в термічностійкі і водонерозчинні сполуки. В кінці розділу сформульована мета дисертації, визначені завдання, які необхідно було вирішити в ході виконання роботи.

В розділі II приведені результати термодинамічного аналізу основних хімічних реакцій, які пов'язані зі сполуками сірки і можуть мати місце в системі: сірковмісні сполуки вуглевододів-добавки-димові гази. Був використаний метод точного інтегрування величин теплот утворення і логарифмів констант рівноваги. Проаналізовано 38 найбільш ймовірних реакцій, які можуть мати місце при нагріванні керамічної шихти із вуглевододів з добавками. Показано, що окислення піриту проходить через ряд стадій. У відновному середовищі ймовірна взаємодія елементної сірки з компонентами пічних газів з утворенням  $H_2S$ . Утворення  $CS_2$  чи  $CO_2S$ , хоча і ймовірне, проте вони можуть бути лише проміжними продуктами, оскільки легко окислюються киснем пічних газів до  $SO_2$ . Взаємодія  $SO_2$  з  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$  і  $CaCO_3$  ймовірна у всьому діапазоні температур випалу з утворенням  $CaSO_3$  і  $CaSO_4$ . Досить велика ймовірність проходження розкладу  $CaSO_3$  на  $CaS$  і  $CaSO_4$ , а при взаємодії з відновниками більш ймовірне проходження реакцій з утворенням  $CaS$ , а не  $CaO$ .

В розділі III описана лабораторна установка (мал. 1), методика проведення експериментів та аналізів, приведені ре-



Мал. 1. Схема лабораторної установки

- 1 - балон з  $N_2$ ; 2 - редуктор; 3,7 - ресметри; 4 - компресор;  
 5 - склянка з  $NaOH$ ; 6,15 - трьохходові крани; 8 - змішувач;  
 9 - реактор; 10 - термопара; 11 - автоматичний задатчик;  
 12 - електроніч; 13 - ЛАТР; 14 - холодильник; 16...19 - поглиначі.

результати досліджень: хімічного, мінералогічного, рентгенографічного і дилатометричного аналізів відходів вуглезабагачення ЦФ "Червоноградська" і "Луганська", форм сірковмісних сполук у відходах вуглезабагачення; закономірностей процесів сіркоперетворень при термообробці вуглевідходів в окисному та відновному середовищах. Відходи вуглезабагачення обох фабрик за мінералогічним і хімічним складом подібні (табл. 1). Сірка у вуглевідходах знаходиться в трьох формах: піритна ( $S_p$ ),

Таблиця 1.  
 Хімічний склад золи відходів вуглезабагачення,  $X_{мас}$ .

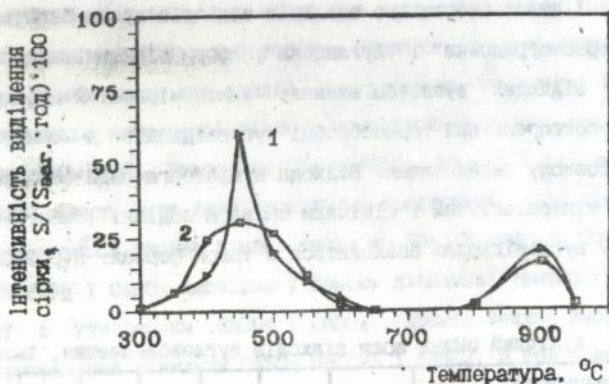
Найменування збагачувальних фабрик	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$TiO_2$	$CaO$	$MgO$	$Na_2O$	$K_2O$
ЦФ "Луганська"	52,24	18,70	3,19	3,47	0,62	1,15	1,42	0,69	1,77
ЦФ "Червоноградська"	54,66	24,22	8,12	5,14	0,75	1,31	2,02	0,54	0,98

сульфатна ( $S_c$ ) і у формі органічних сірковмісних сполук (сірка органічна) ( $S_o$ ) (табл. 2).

Таблиця 2.  
Вміст сполук сірки в досліджуваних відходах вуглебагачення.

№ п/п	Найменування збагачувальних фабрик	Вміст сполук сірки (пер. на ел. S, мас) (в % від загального вмісту S)			
		піритна	сульфатна	органічна	загальна
1	ЦЗФ "Луганська"	$\frac{1,81}{67}$	$\frac{0,68}{25}$	$\frac{0,21}{8}$	$\frac{2,70}{100}$
2	ЦЗФ "Червоно- градська"	$\frac{2,07}{53}$	$\frac{0,78}{20}$	$\frac{1,06}{27}$	$\frac{3,91}{100}$

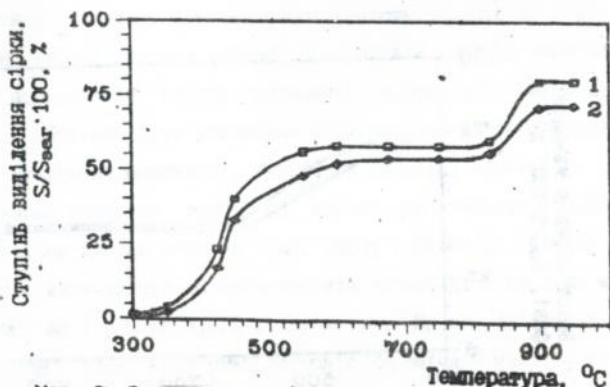
Виділення сірковмісних сполук в газову фазу при нагріванні вуглевідходів проходить не рівномірно, а на окремих температурних інтервалах (мал. 2). Перше сірковиділення приходить на 300...600°C. В цьому інтервалі температур розкладаються органічні сірковмісні сполуки і проходить дисоціа-



Мал. 2. Залежність інтенсивності виділення сірки від температури  
Відходи вуглебагачення ЦЗФ:  
1 - "Червоноградська"; 2 - "Луганська".

ція піриту з виділенням полісульфідної сірки. Максимум цього процесу приходить на 400...500°C. Ці процеси лімітуються інтенсивністю підводу теплоти і температурою їх розкладу, отже, в першому наближенні їх можна вважати топохімічними. Сірка в момент виділення є активною і тому реагує з киснем газової фази, переходячи в SO<sub>2</sub>.

Другий інтервал сірковиділення приходить на 800...950°C. При цих температурах проходить окислення заліза сульфідом киснем пічних газів. Швидкість цього процесу лімітується дифузєю кисню в глибину керамічних виробів і температурою. Сульфатна форма сірки при температурі до 1000°C залишається незмінною (мал. 3). Отже, завдання зводиться лише до зв'язування сірки піритної і органічної (S<sub>по</sub>). Тому в подальших дослідженнях ступінь зв'язування сірки рахували, виходячи лише з цих двох форм сірки.

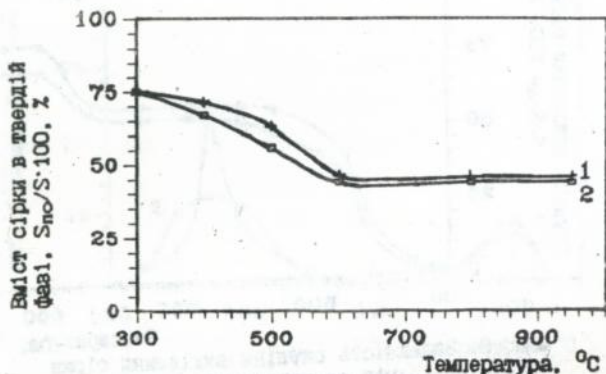


Мал. 3. Залежність ступеня виділення сірки від температури  
Відходи вуглебагачення ЦЗФ:  
1 - "Червоноградська"; 2 - "Дугаяська".

Сірка, що виділяється при термічній обробці вуглевідхо-

дів, може окислюватись киснем пічних газів, відновлюватись вугіллям самих відходів. Виходячи з цього, вивчали вплив вмісту кисню в димових газах. Показано, що в першому температурному інтервалі сірквиділення практично не залежить від вмісту кисню в димових газах. Це сірка термічного розкладу, отже, важливим є винос утвореної сірки чи її сполук із керамічної маси. В другому температурному інтервалі (800...950°C), кисень встигає продифундувати в пори керамічних виробів навіть при невеликому його вмісті в пічних газах, поскільки час перебування взірця у печі досить великий.

Результати досліджень сірквиділення при випалі взірців відходів вуглезбачення у відновному середовищі (при подачі метану або азоту) показали (мал. 4), що газовиділення сполук сірки проходить лише в першому температурному інтервалі. Сірка при цьому відновлюється до сірководню, який поступає в пі-



Мал. 4. Залежність вмісту сірки в твердій фазі від температури

Газове середовище: 1 - азот; 2 - метан

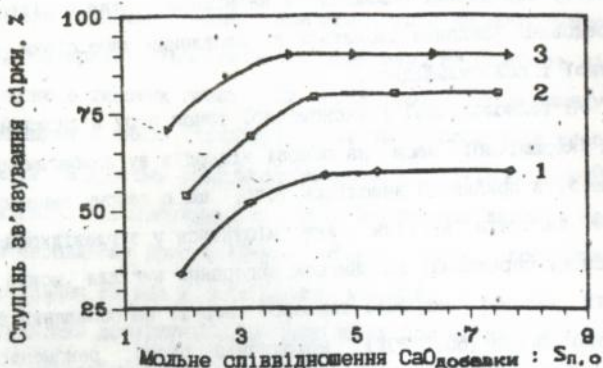
чні гази при температурах 500...600°C. Залишається у відновному середовищі залишається незмінним. Отже, у відновному середовищі завдання зводиться до вловлення лише сірки органічної і полісульфідної.

З технологічної і економічної точок зору відновний випад керамічної маси на основі відходів вуглезабагачення не може бути прийнятий внаслідок того, що в даному випадку, не буде вигоряти вугілля, яке міститься у зуглевідходах. В окисному середовищі за рахунок вигорання вугілля можна досягти значної економії теплової енергії на обпалення будівельної цегли (60...70%). Виходячи з цього, рекомендовано проводити обпалення будівельної цегли на основі вуглевідходів в окисному середовищі.

В розділі IV приведені результати лабораторних досліджень зв'язування сполук сірки в об'ємі керамічних виробів. Використали підвищену хімічну спорідненість кальцію до сірки. При виборі природи добавки враховували те, що вони не повинні погіршувати якість випалених керамічних виробів, тобто не повинно бути утворення сірковмісних водорозчинних речовин (усунення можливості утворення висолів, налетів).

Вивчали спочатку вплив на процес зв'язування сполук сірки хімічно чистих речовин  $CaO$ ,  $CaCO_3$  і  $Ca(OH)_2$ . Дослідження проводили на цій же лабораторній установці і за цією ж методикою, що і в попередніх дослідженнях. Процес зв'язування двооксиду сірки, який утворюється в керамічній масі, є гетерогенним, повнота його проходження визначається поверхнею контакту фаз. Тому вивчали вплив надлишку добавки в порівнянні зістехіометрично необхідною її кількістю: Показано, що збільшення співвідношення  $CaO:S$  дійсно приводить до збіль-

шення ступеня зв'язування сірки, досягає максимуму при співвідношенні 3.0...3,5:1 і далі не змінюється (мал. 5).



Мал. 5. Залежність ступеня зв'язування сірки від кількості добавки  
Добавка : 1 - CaCO<sub>3</sub>; 2 - CaO; 3 - Ca(OH)<sub>2</sub>

Порівнюючи між собою активність добавок [CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>], видно, що найбільш активним компонентом є Ca(OH)<sub>2</sub>. Це пояснюється тим, що температурний діапазон розкладу Ca(OH)<sub>2</sub> практично співпадає з інтервалом інтенсивного виділення SO<sub>2</sub>. CaO в момент утворення має підвищену хімічну активність до SO<sub>2</sub>. На другому місці стоїть CaO, який за ефективністю уловлення сполук сірки на 10...20% поступається Ca(OH)<sub>2</sub>. Останнє місце займає CaCO<sub>3</sub>, що пояснюється меншою хімічною спорідненістю між CaCO<sub>3</sub> і SO<sub>2</sub>. В другому температурному інтервалі інтенсивного виділення сполук сірки CaCO<sub>3</sub> за активністю займає перше місце, так як в цьому інтервалі температур CaCO<sub>3</sub> розкладається на CaO і CO<sub>2</sub>. В момент утворення CaO має підвищену активність до SO<sub>2</sub>.

Ступінь зв'язування сірки не перевищує 85...90% у ви-

падку використання  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . У випадку введення в шихту кальцію оксиду ступінь зв'язування знаходиться на рівні 75...80%. Найменший ефект одержується у випадку застосування  $\text{CaCO}_3$ . Це пояснюється тим, що  $\text{CaCO}_3$  малоактивний в першій зоні сірководілення. Проскок сірковмісних сполук в пічні гази проходить саме в першій температурній зоні. В другій зоні (800...950°C), в якій окислюється сульфідна сірка ( $\text{FeS}$ ), проскоку сірковмісних сполук в газову фазу практично немає при використанні всіх трьох добавок.

З метою в'яснення природи сірковмісних сполук, які утворюються при обпаленні керамічної маси із вуглевідходів з  $\text{CaO}$ -місними добавками, проводили рентгенографічні аналізи твердої фази. Показано, що в керамічній масі утворюється кальцій сульфід, який при 700...1000°C окислюється до сульфату.

Подальші дослідження процесу зв'язування сполук сірки в керамічній масі при її обпаленні проводили з використанням природних матеріалів (некондиційні вапняки, крейда, гашене вапно) і відходів виробництва (цементний пил електрофільтрів). Характер виявлених залежностей такий же, як і для чистих речовин. Ідентичність одержаних результатів пояснюється тим, що домішки в природних матеріалах присутні в невеликих кількостях і тому істотно не впливають на хід процесу вловлення  $\text{SO}_2$ .

З усіх випробуваних добавок найбільш ефективною виявився цементний пил. Оптимальне співвідношення між вмістом  $\text{CaO}$  в цій добавці і вмістом сірки у вуглевідходах лежить в границях 3...3.5 моля  $\text{CaO}$  на моль сірки (органічної і піритної). Мілкодисперсність цементного пилу, високий вміст в ньому  $\text{CaO}$  (близько 50%), наявність різних форм активного інгредієнта [ $\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{CaCO}_3$ ] зумовлюють високу активність цієї до-

бавки. Крім того, вона не вимагає попередньої підготовки.

Неповне зв'язування сполук сірки в першій зоні сірководілення спонукало нас до пошуку шляхів його збільшення. Одним з факторів підвищення ступеня зв'язування сірки може бути збільшення часу перебування керамічної маси в цій зоні. Дослідами встановлено, що із збільшенням часу перебування керамічної шихти в зоні інтенсивного сірководілення ступінь зв'язування сірки дещо зростає. Так, збільшення часу від 3-х до 12 годин приводить до зростання ступеня уловлення на 10%. Ця залежність носить прямолінійний характер. Але користуватись цим фактором на практиці недоцільно внаслідок зменшення продуктивності печей і порушення встановленого технологічного режиму їх роботи, що технологічно і економічно не виправдано. Тому рекомендується існуючий часовий режим випалу будівельної цегли на базі відходів вуглебагачення з добавками.

Кальціймісткі добавки зв'язують в об'ємі керамічних виробів не сірку, а її двооксид, який може утворюватися лише при достатньому поступленні кисню в пори шихти. Концентрація кисню в керамічній масі визначається його вмістом в димових газах і часом перебування маси, або інтенсивністю нагріву. Дослідами встановлено, що збільшення інтенсивності нагріву дуже мало впливає на ступінь зв'язування сірки. Різке зниження ступеня зв'язування сірки проходить лише при інтенсивності нагріву вище 75<sup>0</sup> за годину. Вплив вмісту кисню в димових газах на ступінь зв'язування сірки спостерігається лише при його концентрації 10% і нижче, що відповідає мольному співвідношенню O<sub>2</sub>:S -5:1. При нижчому вмісті кисню є різке зменшення ступеня зв'язування сірки керамічною масою.

Таким чином, введення в керамічну шихту CaO-вмісних до-

бавок для зв'язування сполук сірки не вимагає зміни існуючого технологічного режиму обпалення будівельної цегли ні за часом обпалення, ні за температурним режимом, вмістом кисню в пічних газах, що значно спрощує промислове застосування рекомендованих нами добавок як ефективного способу зв'язування сполук сірки в твердій фазі.

В розділі 5 приведені результати дослідження показників якості керамічних виробів із вуглевідходів з запропонованими добавками, описаний технологічний режим екологічно чистої технології будівельної цегли із відходів вуглезабагачення з добавками, а також дана її екологічна і народногосподарська оцінка.

Запропонований нами метод зв'язування сполук сірки в процесі обпалення керамічних виробів із відходів вуглезабагачення передбачає введення в склад шихти СаО-вмісних добавок, що може мати вплив на показники їх якості. Тому вивчали фізико-механічні показники випалених виробів за методикою і в об'ємі, які прийняті в силікатній практиці. Випалювання виробів проводили на Рудківському цегельному заводі, а визначення показників якості-на кафедрі хімічної технології силікатів ДУ "ЛП". Встановлено, що основні показники якості (повна усадка, середня густина, водопоглинання, границя міцності при стиску, морозостійкість) дещо змінюються (в середньому на 5...10%), але залишаються в границях вимог Держстандарту.

В результаті комплексу теоретичних і експериментальних досліджень, виконаних з використанням вищевикладених підходів до вирішення цього питання, одержано ряд закономірностей і залежностей, які складають науково-технологічну основу для розробки технологічного режиму виробництва цегли із вугле-

відходів з добавками, який дозволяє на 85...90% зв'язати сірку в термостійкі, водонерозчинні сполуки і тим самим запобігти забрудненню довкілля двооксидом сірки. Технологічний режим обпалення будівельної цегли із відходів вуглебагачення з добавками практично не відрізняється від режиму роботи печей обпалення цегли на базі традиційної сировини, а технологічна схема доповнюється бункером-доватором сірков'язучої добавки. Важливою умовою ефективності процесу є забезпечення ретельного перемішування суміші вуглевідходи-добавки.

Практичне втілення розробленої технології дозволить: зберегти площі родючих орних земель, які на даний час відводяться під складування відходів вуглебагачення; запобігти забрудненню довкілля шкідливими інгредієнтами, які містяться у відходах вуглебагачення і вимиваються дощовими, сніговими водами; розширити сировинну базу промисловості будівельних матеріалів і тим самим скоротити потребу в традиційній глинистій сировині, яка на даний час значно вичерпана; зменшити руйнування земельних площ внаслідок скорочення добування традиційної сировини; різко скоротити витрату паливно-енергетичних ресурсів за рахунок вигорання залишків вугілля, яке міститься у складі відходів вуглебагачення. Для зв'язування сірковмісних сполук запропоновані відходи інших виробництв, складування і зберігання яких вимагає також певних затрат. Зв'язування сполук сірки безпосередньо в твердій фазі керамічної маси в процесі її обпалення приведе до збільшення терміну роботи апаратури, комунікацій виробництва цегли за рахунок зменшення вмісту агресивних сірковмісних сполук. Викладене свідчить, що запропонована технологія є доцільною з екологічної і економічної точок зору, має значне народно-

господарське значення.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Відходи вуглезабагачення збагачувальних фабрик "Червоноградська" і "Луганська" за фізико-хімічними властивостями придатні для виробництва будівельної цегли. Їх використання є надзвичайно актуальним в економічній і екологічній точок зору.

2. Основним гальмом використання відходів вуглезабагачення у виробництві будівельної цегли є наявність в них сполук сірки, які при термообробці переходять в двооксид, забруднюючи доквілля.

3. Існуючі методи очистки викидних газів від двооксиду сірки вимагають великих капітальних, енергетичних і експлуатаційних затрат. Раціональним методом вирішення питання використання відходів вуглезабагачення для виробництва будівельної цегли є введення в склад шихти добавок, які зв'язали б сполуки сірки в термічностійкі і водонерозчинні речовини.

4. У відходах вуглезабагачення сірка (2...4%) знаходиться в трьох формах (% від загального вмісту): піритна ( $\text{FeS}_2$ ) (53...67), у вигляді органічних сполук (8...27) і сульфатна (20...25). Вуглевідходи Червоноградські містять в 1,4...1,6 раза більше сірки, ніж Луганські. Співвідношення між формами сірки в обох видах вуглевідходів приблизно одинакове.

5. При термічній обробці відходів вуглезабагачення в інтервалі температур  $300...600^\circ\text{C}$  проходить термічний розклад піриту на заліза сульфід і елементну сірку, а також розклад сірковмісних органічних сполук. В окисному середовищі сірка окислюється до II двооксиду.

6. Заліза сульфід, що утворюється при термічній дисоціації піриту ( $\text{FeS}_2$ ), у відновному середовищі залишається незмінним. В окисному середовищі  $\text{FeS}$  окислюється до  $\text{SO}_2$  і заліза оксидів. Сульфатна сірка вуглеводнів при її термобробці до  $1000^\circ\text{C}$  залишається незмінною.

7. Для зв'язування сірковмісних сполук в керамічній масі при її обпаленні доцільно використати підвищену хімічну спорідненість кальцію до сірки, тому сірковзв'язуючий компонент в керамічну шихту необхідно вводити у вигляді добавки, що містить  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  або їх комбінації.

8. Термодинамічним аналізом встановлено, що при введенні  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  найбільш ймовірне утворення в умовах обпалення цегли кальцію сульфіту, який в окисному середовищі переходить в сульфат.

9. Обпалення керамічної маси на базі відходів вуглезабагачення з добавками, що містять  $\text{CaO}$ , доцільно проводити в окисному середовищі, що забезпечить вигорання залишків вугілля у вуглеводнях, а, значить, приведе до зменшення питомих енерговитрат.

10. Зв'язування сірки органічної і полісульфідної в керамічній масі більш ефективно проходить  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що пояснюється активністю  $\text{CaO}$  в момент його виділення при розкладі  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Друге місце за активністю займає  $\text{CaO}$ . Кальцію карбонат дозволяє зв'язати лише половину вказаних форм.

11. Для промислового використання до шихти із вуглеводнів доцільно додавати цементний пил, гашене вапно, некондиційні вапняки у мольному співвідношенні між вмістом  $\text{CaO}$  добавки і піритною та органічною сіркою вуглеводнів в межах 3...3,5:1.

12. Добавки до вуглевідходів (цементний пил, гашене вапно) практично не впливають на фізико-механічні показники випалених виробів.

13. Існуючий технологічний режим обпалення будівельної цегли повністю відповідає оптимальним умовам зв'язування сполук сірки запропонованими нами добавками, а технологічна схема виробництва будівельної цегли доповнюється лише бункером-доватором.

14. Запропонований метод зв'язування сполук сірки в твердій фазі керамічних виробів дозволить при невеликих затратах залучити в сферу промислового виробництва будівельних матеріалів багатотонажні відходи вуглезабагачення, відходи цементної промисловості, а також некондиційні фракції вапняків.

15. Промислове втілення розробленого і запропонованого методу при виробництві будівельної цегли дасть можливість одержати великий екологічний і народногосподарський ефект, величину якого на даний час поррахувати неможливо через відсутність розроблених і затверджених методик розрахунку.

#### Список опублікованих праць:

1. Авторське свідоцтво N1560521 (СРСР). Шихта для виготовлення керамічних изделий. Яворський В.Т., Дубиль Е.С., Микула О.Я. Опубл. в В.И., 1990, N 16.

2. Яворський В.Т., Дубиль О.С., Микула О.Я. Про знешкодження оксидів сірки в процесі випалювання керамічних виробів на основі відходів вуглезабагачення. Вісник Львівського політехнічного інституту. N 241. Хімія, технологія речовин та їх застосування. - Львів. - Вища школа, 1990. - с.61-62.

3. Микула О.Я., Дубиль О.С. Зв'язування сірки в процесі обпалення шихт на основі вуглевідходів. Вісник Львівського політехнічного інституту. N 250. Хімія, технологія речовин та їх застосування. - Львів. - Вища школа, 1991. - с.56-57.

4. Микула О.Я., Дубиль О.С. Добавка для знешкодження сполук сірки при обпаленні вуглевідходів. Вісник Львівського

політехнічного інституту. N 260. Хімія, технологія речовин та їх застосування. - Львів. - Вища школа, 1992. - с.52-53.

5. Микула О.Я., Дубиль О.С. К вопросу об использовании отходов углеобогащения. // Тез. докл. XVI Всесоюзной конф. по ТНВ Львов, 1988, т.1, с. 105.

6. Микула О.Я., Дубиль О.С. Исследование процесса выделения диоксида серы при обжиге отходов углеобогащения. // Тез. докл. XIV Всесоюзной конф. по ТНВ Львов, 1988, т.1, с.106.

7. Микула О.Я., Дубиль О.С., Яворский В.Т. Использование отходов углеобогащения в производстве строительных материалов. // Тез. докл. конф. "Физико-химические основы переработки бедного природного сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов", Сыктывкар, 1989.

8. Дубиль Е.С., Микула О.Я. Процессы выделения и обезвреживания соединений серы при обжиге углетоходов. // Тез. докл. всесоюз. конф. "Интенсивные технологии и оборудование", Волгоград, 1991, т.1, с. 77.

9. Микула О.Я., Дубиль О.С. Знешкодження сполук сірки при випалюванні вуглевідходів. // Тез. доп. конф. "Стан і перспективи розвитку науки і промисловості в Західному регіоні України", Львів, 1994, с. 166.

Микула О.Я. Разработка теоретических основ и технологии связывания соединений серы в процессе обжига строительного кирпича из отходов углеобогащения с добавками.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01.- технология неорганических веществ, Государственный университет "Львівська політехніка". Львов. 1996.

Вид диссертации - рукопись.

Защищается 8 печатных работ и 1 авторское свидетельство, которые содержат результаты теоретических исследований процесса связывания соединений серы компонентами керамической шихты, а также результаты экспериментальных исследований, проведенных с целью разработки экологически чистой тех-

нологии переработки отходов углесобогащения в строительный кирпич. Установлено, что целесообразно использовать природные материалы и отходы производств, содержащие соединения кальция.

Mikula O.Y. Development of the theoretical bases and technology of binding together the compounds of sulphur in process of building brick firing made from waste of coal enrichment with additives.

The dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical science in speciality 05.17.01.- technology of inorganic substances, State University "Lvivska polytechnika", - Lviv, Ukraine, 1996.

It defends eight scientific works and one certificate, which contain the results of theoretical investigations of process of binding together the compounds of sulphur by components of ceramical burden, and results of experimental investigations, which were carried out with purpose of elaboration of ecologically clean technology of processing the waste of coal enrichment into building brick. It is determined, that to use natural materials and waste of plants, which contains compounds of calcium, expediently.

Ключові слова:

Відходи вуглезбагачення, сірковмісні сполуки, сірко-зв'язуючі добавки, будівельна цегла, керамічна маса.

*Mikula*

AB 34888  
**AB 34.888**

Підп. до друку 7.05.96. Формат 60x84<sup>1</sup>/16  
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 1,5  
Умов. фарб.-відб. 1,5. Умовно-видав. арк. 1,37  
Тираж 100 прим. Зам. 335. Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-13, Ст.Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ДУЛП  
Львів, вул. Городоцька, 286