

## ВПЛИВ ТВЕРДИХ ДОДАТКІВ І КИСНЮ ПІЧНИХ ГАЗІВ НА ОКИСНЕННЯ І ЗВ’ЯЗУВАННЯ СПОЛУК СІРКИ ПРИ ВИПАЛЮВАННІ ВІДХОДІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ

@ Яворський В.Т., Микула О.Я., Микула С.О., 2008

**Вивчено вплив кисню газового середовища та кількості твердого додатка на окиснення і зв’язування сполук сірки під час термообробки керамічних виробів із відходів збагачення вугілля.**

**Learned influence of gaseous environment and hard addition on **oxidation** of sulphur **compounds** attached to heat treatment of ceramic wares from coal enriching departures.**

Кам’яне вугілля Львівсько-Волинського та Донецько-Луганського вугільного басейнів є високозольним. Тому без збагачення воно непридатне для використання. Під час флотаційного та гравітаційного збагачення одержують відходи, які за мінеральним складом придатні для виробництва будівельної цегли. Обсяги цих відходів величезні – 3...5 млн. тон на рік. Їх складають, що призводить до втрат земельних ресурсів, забруднення довкілля тощо.

Доцільність використання вищевказаних відходів зумовлена ще й тим, що вони містять органічну речовину (3...5% мас.), яка під час випалювання цегли буде вигоряти, що дасть змогу значно зменшити питомі витрати теплової енергії. Наведене є особливо важливим, оскільки проблема економії паливних та енергетичних ресурсів для України різко загострюється з кожним днем.

Основною перепоною для залучення відходів вуглезбагачення у сферу виробництва будівельної цегли є наявність у їхньому складі сполук сірки, які під час випалювання будівельної цегли окиснюються до сірки (IV) оксиду, переходять у димові гази, очищення яких є високо затратним процесом.

**Постановка проблеми.** Завдання полягає у пошуку режимів випалювання відходів вуглезбагачення з додатками із встановленням необхідної кількості твердих додатків та кисню пічних газів для досягнення максимальних ступенів зв’язування сполук сірки керамічною масою.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Нами запропоновано і розроблено екологічно чистий спосіб виробництва будівельної цегли із відходів вуглезбагачення, який полягає у введенні у керамічну шихту додатків, які здатні зв’язувати  $\text{SO}_2$  у момент його утворення у термостійкі водонерозинні сульфати. Запропоновані активні додатки та окиснювачі, питома витрата яких залежить від вмісту кисню у пічних газах. При випалюванні відходів вуглезбагачення температурні діапазони сірковиділення у газову фазу припадають на 300...600 °C і 800...950 °C [1, 4]. Показано, що у інтервалі температур 300...600 °C за нестачі кисню (нижче від мольного співвідношення кисню пічних газів до сірки відходів вуглезбагачення у момент її максимально виділення <10:1) спостерігається прострибування елементної сірки у газову фазу, яка окиснюється до  $\text{SO}_2$  лише за межами випалюваних виробів [4]. У таких умовах за недостатньої кількості кисню у пічних газах не досягається високого ступеня зв’язування сполук сірки в об’ємі керамічних виробів кальціймісткими додатками [2, 3]. Тому запропоновано, крім кальціймістких зв’язуючих додатків, до складу шихти із відходів вуглезбагачення додатково вносити і окиснювальні, зокрема  $\text{MnO}_2$ . За сумісного введення мангану (IV) оксиду та кальцію карбонату утворюються термічностійкі і водонерозчинні сульфати, які не розкладаються за температури випалювання 950 °C. Оптимальними мольними співвідношеннями можна вважати  $\text{MnO}_2 : \text{S} = 1 : 1,8...2,0$  і  $\text{CaCO}_3 : \text{S} = 1 :$

3,5...4,0. За таких співвідношень ступінь зв'язування сірки досягає 96...98 % [1]. Однак сумісний вплив кисню пічних газів та твердого додатка  $MnO_2$  на сіркоперетворення при термообробленні відходів вуглезбагачення не вивчений. Тому це питання вимагає додаткового дослідження.

**Мета роботи** – експериментальне вивчення сумісного впливу кисню пічних газів та мангану (IV) оксиду на сіркоперетворення при випалюванні відходів вуглезбагачення за температур 20...950 °С.

Дослідження здійснювали на лабораторній установці за методикою, описаною раніше [2]. Аналізи газової та твердої фаз здійснювали за попередньо підібраними методиками [4]. Для дослідження використовували відходи вуглезбагачення збагачувальних фабрики “Луганська” із вмістом сірки загальної ( $S_n$ ) 2,7 %, зокремапіритної ( $S_{пир}$ ) 2,5 %. Перерахунок виконували на % від  $S_n$  у відходах вуглезбагачення.

Експериментально вивчали сіркоперетворення при випалі відходів вуглезбагачення з твердим додатком  $MnO_2$ . Швидкість нагрівання становила 100 градусів/годину, мольне співвідношення кисню пічних газів до сірки відходів вуглезбагачення при температурах її максимального виділення в газову фазу 3...60. Для зміни співвідношення регулювали подавання повітря у піч.

На рис. 1 показана залежність вмісту сірки у газовій фазі від температури випалювання. Температура випалювання зразків становила 950 °С, співвідношення кисню пічних газів до сірки відходів вуглезбагачення у момент її максимального виділення у газову фазу 60, що створювало окисне середовище випалювання. Саме за температур 300...600 °С та 800...900 °С спостерігаються простибування сполук сірки у газову фазу. Перший інтервал сірковиділення пояснюється недостатньою кількістю додатка до сірки відходів вуглезбагачення (крива 1). За температури 800...950 °С проходить розклад сполук сірки, утворених у першому температурному інтервалі із виділенням у пічні гази сірки (IV) оксиду.

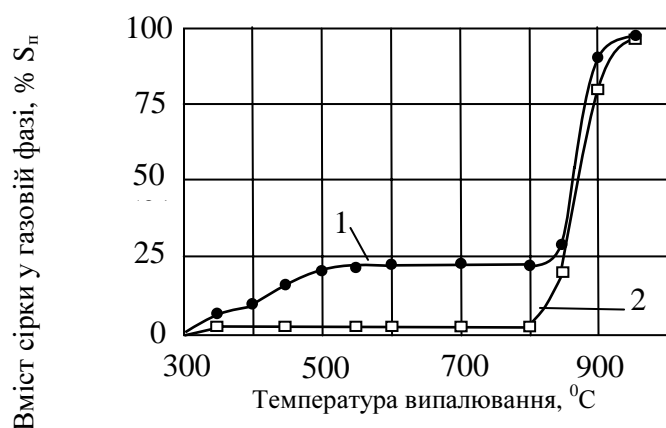


Рис. 1. Залежність вмісту сірки у газовій фазі від температури випалювання 950°С. Співвідношення кисню пічних газів до сірки вуглевідходів 10:1. Співвідношення  $MnO_2:S$  загальних вуглевідходів  
1 – 2 : 1;  
2 – 8,5 : 1

За температур 300...600 °С має вплив вміст кисню у пічних газах. Тобто у разі його недостачі (мольне співвідношення кисню пічних газів до сірки вуглевідходів нижче за 10) у газову фазу виділяється елементарна сірка як продукт термічного розкладу полісульфідної сірки.

Для вивчення сіркоперетворень при випалюванні відходів вуглезбагачення із твердим додатком  $MnO_2$  виконували аналізи твердої фази на вміст полісульфідної і сульфатної сірки зразків, випалених за температури 600 °С.

З даних, наведених на рис. 2, видно окиснювальну роль оксиду мангану (IV) на сполуки сірки при співвідношенні до сірки відходів вуглезбагачення вище за 2,5:1, оскільки спостерігається різкий ріст у твердій фазі випалених виробів сульфатів і зменшення неокисненої полісульфідної сірки.

При співвідношенні кисню пічних газів до сірки вуглевідходів вище за 10 :1 полісульфідної сірки у твердих пробах практично немає, бо за наявності додатка  $MnO_2$  утворюються водорозчинні сульфати, які є термічно нестійкі і розкладаються за температур 800...950 °С. Тому до складу шихти додатково необхідно ввести  $CaCO_3$ .

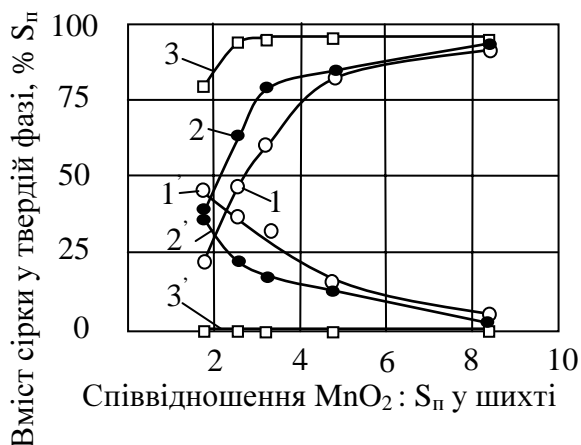


Рис. 2. Залежність вмісту сполук сірки у твердій фазі від співвідношень кількості додатка  $MnO_2$  до сірки вуглевідходів, випалених за температури  $600^{\circ}C$ .

Співвідношення кисню пічних газів до сірки:

1, 1' – 3 : 1;

2, 2' – 6 : 1;

3, 3' – 10 : 1;

Вміст сірки у твердій фазі, %  $S_{п}$ :

1, 2, 3 – сірка сульфатна;

1', 2', 3' – сірка полісульфідна

Для розроблення шихт на основі відходів вуглезбагачення до цих сумішей додатково додавали  $CaCO_3$  в співвідношенні  $CaO_{д} : S = 2,2:1$  на основі досліджень, виконаних раніше [1]. Їх випалювали за температури  $950^{\circ}C$ .

**Висновки.** На підставі результатів експериментальних досліджень випалювання відходів вуглезбагачення в окисному газовому середовищі у присутності твердого додатку  $MnO_2$  можна зробити такі висновки:

1. Для досягнення високих ступенів зв'язування сполук сірки додатками потрібно забезпечити окиснення сірки в об'ємі виробів при співвідношенні кисню пічних газів до сірки вуглевідходів не нижче за 10 : 1 в інтервалі температур випалювання  $300...600^{\circ}C$ .

2. До складу шихти, що містить відходи вуглезбагачення, потрібно додавати  $MnO_2$  у співвідношенні до сірки вуглевідходів 2,5...10 : 1. За таких умов спостерігаються високі ступені окиснення і зв'язування сполук сірки у водорозчинні сульфати, які є термічно нестійкими і розкладаються за температур  $800...950^{\circ}C$ .

3. Для переведення сполук сірки у термічно стійкі і водонерозчинні сульфати до складу шихти, крім додатку  $MnO_2$  у співвідношенні до сірки вуглевідходів 2,5...10: 1 до складу шихти потрібно додавати  $CaCO_3$  у співвідношенні  $CaO_{д} : S = 2,2:1$ .

Завданням подальших досліджень повинно бути визначення найефективніших та економічно доцільних додатків, які б мали у своєму складі  $MnO_2$  і були доступні для промислового використання.

1. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Верховій А.І., Микула О.Я. Перетворення сполук сірки у нерозчинні речовини при виробництві будівельної цегли // Труды Одесского политехнического института. Вып. 3 (15). – Одесса, 2001. – С. 300–302. 2. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Верховій А.І., Микула О.Я., Ханик М.І. До питання зв'язування сполук сірки додатками під час одержання будівельної цегли із відходів вуглезбагачення // Вісник НУ “Львівська політехніка”, № 61. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 2002. – С. 22–24. 3. Яворський В.Т., Верховій А.І., Микула О.Я. Підбір методик для визначення сполук сірки в керамічних виробках // Вісник ДУ “Львівська політехніка”, № 339. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 1998. – С. 147–149. 4. Микула О.Я., Верховій А.І. Вплив газового середовища на сіркоперетворення при випалі відходів вуглезбагачення із твердими додатками // Вісник НУ “Львівська політехніка”, №516. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 2004. – С. 25–28.