

мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Вивчено склад водної витяжки ТНП, надходження якої може порушити нормативи якості води поверхневих водних об'єктів рибогосподарського та комунально-побутового водокористування. Попадання ТНП у ґрунт створює ризик віддалених у часі локальних перевищень ГДК хімічних речовин. Пилова фракція ТНП містить азбестоформи та може чинити шкідливий вплив на атмосферне повітря населених місць. ТНП як відходи класифікується за європейським кодом EWC 16-03-03*.

Ключові слова: ввезення відходів, промислові відходи, екологічний вплив.

Investigated the «thermo resisted filling substance under the name "Premix"» (TFP), which was imported from Hungary during 1995 – 2005. TFP is dry mixture of small solid particles and it was declared in custom's documents as mineral substances for brake blocks manufacturing. Analysed the composition and properties of the aqueous extract of TFP, which as result of mixing into water flow may cause violations of the water quality standards for surface water fisheries and domestic water use. Mixing of TFP with the soil creates the risk for appearance of distant in time and of local exceedances of MACs of chemicals. TFP's dust fraction includes asbestoforms and may have harmful effects on the air of populated areas. TFP as industrial wastes is classified by European code EWC 16-03-03*.

Key words : wastes import, industrial wastes, environmental impact.

УДК 666.635

В.В. ЦОВМА, мол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»

ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ ВІДХОДІВ ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

У статті досліджена можливість використання відходів флотації вугілля як основного сировинного компоненту мас при виготовленні будівельної кераміки. Встановлена можливість отримання кераміки архітектурно-фасадного призначення за ресурсозаощаджуючою технологією. Розглянуті додаткові способи мінімізації залишкового паливного компоненту відходів вуглезбагачення та мас на їх основі. Показана доцільність використання напівсухого способу пресування мас, що містять 80 % термічно оброблених відходів.

Ключові слова: відходи флотаційного збагачення вугілля, мінімізація паливного компоненту, термічна підготовка, напівсухе пресування, основний сировинний компонент, фасадна кераміка

Постановка проблеми. Питання ресурсозбереження для промисловості будівельних матеріалів є дуже актуальним, оскільки собівартість готової продукції напряму залежить від об'єму використання та вартості сировинних матеріалів. Особливого значення це питання набуває за умови дефіциту якісної керамічної сировини.

© В.В. Цовма, 2012

Водночас на величезних територіях плодоносних земель в промислово навантажених регіонах країни продовжують накопичуватись різні техногенні матеріали, які погіршують екологічний стан водного і повітряного басейнів країни та змінюють геологічний профіль земної поверхні. Згідно з діючими законами України, які визначають порядок поводження з відходами і охорону довкілля підприємства, що накопичують відходи, мають впроваджувати заходи по їх утилізації і зменшенню шкоди екології регіонів. Найбільш доцільним шляхом вирішення даної задачі є використання техногенних відходів в матеріалоемних виробництвах, зокрема у виробництві будівельної кераміки. Для забезпечення сировинних потреб виробництва рядової та архітектурно-фасадної кераміки одними з найбільш прийнятних вторинних матеріальних ресурсів є відходи паливно-енергетичного комплексу, зокрема відходи фло-таційного збагачення вугілля.

Такі відходи становлять інтерес для керамічної промисловості, оскільки мають прийнятний для керамічної сировини хіміко-мінеральний склад, за яким вони наближаються до легкоплавких напівкислих каолініто-гідрослюдицих глин. Основні типи порід у відходах вуглезбагачення представлені аргілітами або вуглистими аргілітами, алевролітами, піщаниками та карбонатами. За показниками технологічних властивостей вуглевідходи відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-9-94 [1] і можуть використовуватися у виробництві як основний матеріал (вміст в шихті більше 60 %), мінеральна добавка (вміст в шихті від 40 до 60 %) або паливна добавка (вміст в шихті менше 40 %).

Основною перепоною для широкого використання відходів фло-тації в технології будівельної кераміки є високий вміст в них паливного залишку у вигляді вугілля, кількість якого може сягати 40 %. Це є причиною появи ряду дефектів випалених виробів та їх невисокої якості – особливо, коли відходи використовуються в масах як основний чи мінеральний компонент («чорна серцевина», тріщини, низькі міцність та морозостійкість). Все це вимагає застосування певних технологічних прийомів, які допомагають зменшити чи видалити залишковий паливний компонент на різних етапах виробництва, та покращити властивості готової продукції.

Аналіз опублікованих матеріалів. Основним і ставшим вже традиційним для технології рядової цегли шляхом зменшення вмісту вуглецевого компоненту у тонких відходах вуглезбагачення є впровадження спеціальних (подовжених чи багатоступеневих) режимів випалу продукції [2]. Відомий

також спосіб змішування відходів збагачення вугілля різного за марками, а отже і за вмістом паливного залишку [3]. Це надає змогу усереднювати склад відходів, зменшувати кількість вуглецю у масі і переробляти відходи різних збагачувальних фабрик. Проте випал все одно слід вести за спеціальним режимом.

Ефективним способом мінімізації вуглецю у відходах вуглезбагачення є їх попередня термічна обробка, яка дозволяє знизити до заданого рівня кількість залишкового палива [4]. Техногенний матеріал стає однорідним, зневодненим і готовим до використання, а випал напівфабрикатів після означеної підготовки сировини проводиться за звичайним режимом. Окрім скорочення тривалого циклу термообробки, вагомою перевагою такого способу підготовки відходів флотації є те, що він відкриває перспективи їх використання у керамічних масах як основної сировини.

Постановка задачі дослідження. До високовуглецевих відходів флотації вугілля найбільш доцільно застосовувати попередню термічну обробку при температурах 500 – 550 °C [5]. Тривалість процесу залежить від особливостей теплового агрегату і необхідної кількості «корисного» вуглецю, який можна залишити у матеріалі (при випалі напівфабрикатів він виконує функцію паливної добавки). При такій попередній підготовці має відбуватися термічна активація мінеральної частини відходів, за рахунок перебігання реакцій розкладу глинистих мінералів, що при подальшому випалі напівфабрикатів, мабуть, буде сприяти збільшенню швидкості їх спікання. Водночас глиниста речовина відходів втрачає свої пластичні властивості і тому їх використання при пластичному способі формування може бути ускладненим чи навіть неможливим.

У зв'язку з викладеним вище задачею даної роботи було встановлення кількості глинистого компоненту шихт, що містять термооброблені вуглевідходи, необхідної для отримання матеріалів з властивостями стінової і фасадної кераміки, визначення найбільш прийняттого способу формування зразків при використанні вуглевідходів як мінеральної добавки мас чи основного компоненту. Додатково було поставлено задачу експериментальної перевірки гіпотези про термоактивацію мінеральної частини вуглевідходів під час їх підготовки та можливість використання за рахунок цього прискорених режимів випалу.

Основна частина. Для проведення досліджень були взяті тонкі відходи флотаційного збагачення вугілля ТОВ «Моспінське вуглезбагачувальне під-

приємство». Відходи представляють собою високовуглецеву глинисто-ілисту масу ($C^d = 23,6$ мас. %) з допустимим вмістом з'єднань сірки (у перерахунку на $SO_3 = 0,5$ мас. % [2]). Згідно з результатами гамма-спектрометричного аналізу за вмістом радіонуклідів відходи відносяться до першого класу і можуть використовуватись у будівництві без обмежень. Мінеральна основа вуглевідходів – гідрослюдиисто-каолінітова з високим вмістом кварцу (26 мас. %). Для складання шихт використовувалась середньопластична легкоплавка глина Артемівського родовища гідрослюдиисто-каолінітового типу з високим вмістом кварцу (~ 22 мас. %) та карбонатів (~ 13 мас. %). Хімічний склад використаних сировинних матеріалів наведений в таблиці.

Таблиця – Хімічний склад сировинних матеріалів

Матеріал	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.
Вуглевідходи	43,5	15,3	5,5	0,7	1,9	0,7	2,2	0,5	29,7
Глина	63,5	17,2	7,6	3,1	2,4	1,3	0,8	-	4,1

Відходи вуглезбагачення після проходження крізь сито № 05 підлягали попередній термообробці в лабораторній щільній печі при температурі 500 °С протягом 20 хв. Висота засипки матеріалу становила 7 – 8 мм. Залишковий вміст вуглецю склав $C^d = 7 – 8$ мас. %. В подальшому складалися суміші підготовлених відходів і глини у співвідношеннях: 80 : 20, 60 : 40 і 40 : 60 відповідно.

Зразки у формі кубів зі стороною 2,5 см отримували напівсухим пресуванням (тиск двобічного пресування 15 МПа) і пластичним формуванням. Випал напівфабрикатів здійснювали у лабораторній електричній муфельній печі за двома режимами. Першу частину зразків випалювали за звичайним лабораторним режимом із швидкістю підйому температури 2 °С/хв і витримкою при максимальній температурі протягом 1 години. Для перевірки гіпотези про активацію глинистої складової попередньо термооброблених вуглевідходів, внаслідок чого з'являється можливість їх прискореного спікання, швидкість підйому температури випалу інших зразків була більшою і складала 3,5 °С/хв. Максимальна температура випалу (1030 °С) визначалася за характеристиками спікання обох сировинних компонентів і відповідала максимальному можливому ступеню їх спікання без ознак перепалу. Швидкість охолодження керамічних матеріалів за обома режимами складала 1 °С/хв.

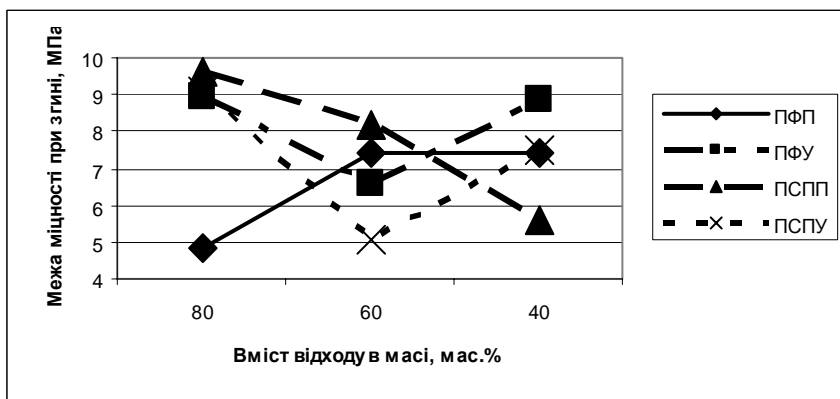
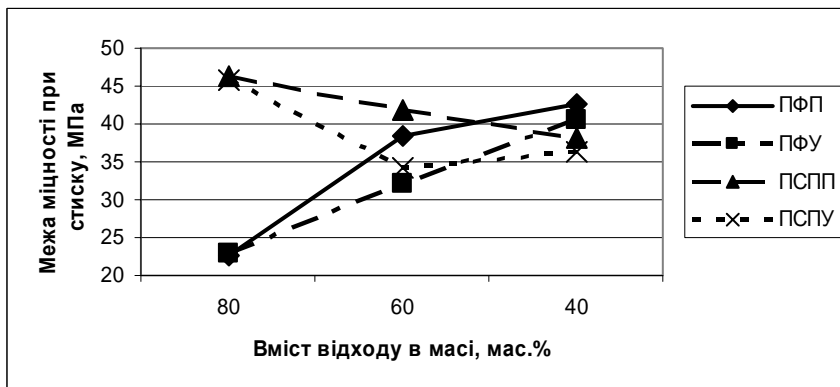
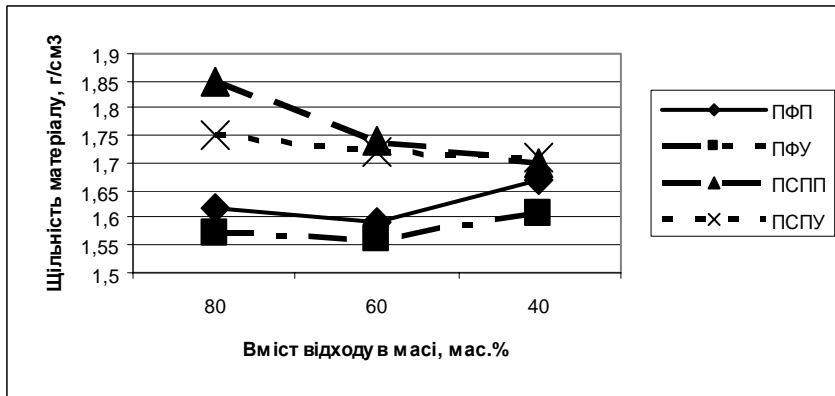
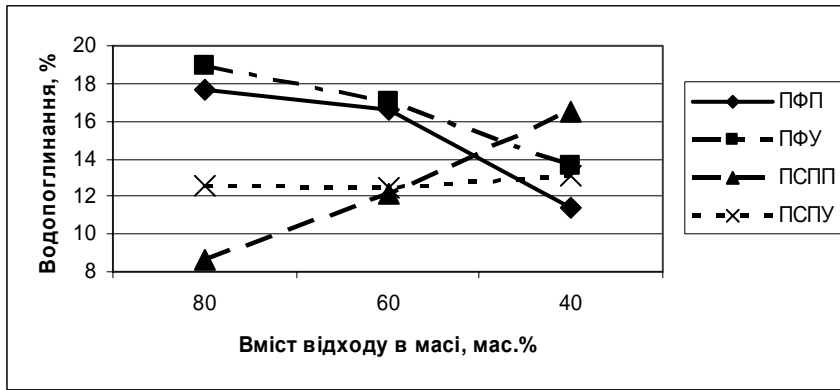
Для отриманих керамічних зразків були встановлені їх фізико-технічні характеристики, які завжди розглядаються для будівельної кераміки: водо-

поглинання, межа міцності при стиску, межа міцності при згині та щільність. Результати дослідження властивостей матеріалів, отриманих із шихт з різним співвідношенням відходів і глини, різними способами формування та випалених за двома режимами, у графічному вигляді наведені на рисунку.

Як можна побачити з наведеного рисунку, значення водопоглинання, необхідні для лицьової цегли (14 %) досягаються при використанні відходів у шихтах у кількості більше 50 % для напівсухого способу пресування і менше 50 % – для пластичного формування. Водопоглинання матеріалів, що отримані з шихт з високим вмістом відходів вуглезбагачення (60 – 80 %), необхідне для фасадних плиток (12 %), може бути забезпечено тільки з використанням напівсухого способу пресування. Цей спосіб формування приводить до отримання і більш щільної структури матеріалів, що наочно видно із наведених кривих зміни щільності зразків. Найнижчу щільність (в середньому $1,65 \text{ г/см}^3$) мають зразки, які формувалися пластичним способом при всіх дослідних співвідношеннях сировинних матеріалів.

Залежності, наведені для межі міцності при стиску зразків, узгоджуються із залежностями по водопоглинанню і показують, що оптимальна з точки зору цих властивостей структура матеріалів утворюється при вмісті відходів у шихті в кількості 60 – 80 % і використанні напівсухого пресування. Найкраща міцність при згині спостерігається для матеріалів з найбільшим вмістом відходів (80 %), отриманих також способом напівсухого пресування.

Аналіз властивостей зразків, отриманих за двома різними режимами випалу (звичайних та прискорених), показав, що в цілому властивості таких матеріалів мало чим відрізняються. Особливо гарно це видно на щільності та межі міцності при стиску. Для останньої властивості спостерігається майже повне співпадання значень для матеріалів з максимальним вмістом відходів. Це приводить до висновку, що при використанні термооброблених відходів у складах мас до напівфабрикатів можна застосувати і менш тривалі за часом режими випалу для отримання матеріалів майже з таким же рівнем властивостей. Це стає можливим, вірогідно, завдяки попередній термopідготовці відходів, під час якої відбувається не тільки видалення надлишкового вуглецю, але й розклад та аморфізація глинистих мінералів – ендотермічні процеси, які потребують теплової енергії на їх протікання. Енергія, яка сповіщається напівфабрикату під час його випалу, вже не витрачається на розклад глинистих мінералів золи відходів (тільки на мінерали глинистої добавки), а забезпечує власне процес спікання.



ПФП – пластичне формування, звичайний випал; ПФУ – пластичне формування, прискорений випал; ПСПП – напівсухе пресування, звичайний випал;

ПСПУ – напівсухе пресування, прискорений випал

Рисунок – Властивості випалених матеріалів

За рахунок цього стає можливим скорочення циклу термічної обробки. Деяке погіршення властивостей зразків, отриманих за прискореним випалом, цілком можливо пов'язане із надлишковим вмістом залишкового вуглецю у термооброблених відходах. Тому для отримання матеріалів в таких умовах залишковий вміст вуглецю у відходах має бути меншим.

Висновки.

Отримані результати свідчать про можливість використання високовуглецевих відходів флотації вугілля в технології фасадної кераміки при їх вмісті в масах як основного сировинного компоненту чи мінеральної добавки за умови попередньої термічної обробки відходів.

Найбільш доцільним способом формування виробів на основі термооброблених відходів є напівсухе пресування, яке забезпечує необхідні для фасадної кераміки властивості при використанні відходів у масах у максимальних кількостях. Використання пластичного формування дозволяє залучити термооброблені відходи у маси для фасадної кераміки тільки як мінеральну добавку.

Термічна підготовка відходів флотації дозволяє прискорити випал напівфабрикатів при використанні відходів у масах навіть у максимальних кількостях. Для проведення прискорених режимів випалу матеріалів на основі термооброблених вуглевідходів вміст в них залишкового вуглецю має бути меншим ніж 7 %.

Список літератури: 1. Сировина глиниста органо-мінеральна з відходів вуглевидобутку та вуглезбагачення для керамічних виробів. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-9-94. – [Чинний від 1994-04-01]. – К.: Міністерство України у справах будівництва і архітектури, 1994. – 7 с. – (Державний стандарт України). 2. *Виговская А.П.* Температурный режим обжига стеновых керамических изделий из отходов флотации углей: автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.11 „Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов” / *А.П. Виговская.* – К., 1986. – 17 с. 3. Пат. 23024 Україна, МПК (2006) С04В 33/02. Спосіб підготовки відходів гравітаційного вуглезнабагачення для використання у виробництві стінової кераміки / *Войтенко Б.І., Рубчевський В.М., Чернишов Ю.О., Шмиговський М.Я., Хлопков Л.П., Чернишов Б.Ю.*; заявник і патентовласник ВАТ „Запорожжкокс”. – № 94107288; заявл. 18.10.94; опубл. 30.06.98, Бюл. № 3. 4. *Карпачева А.А.* Стеновые керамические изделия на основе отходов углеобогащения и железосодержащих добавок. автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук: спец. 05.23.05 „Строительные материалы и изделия” / *А.А. Карпачева.* – Томск, 2009. – 21 с. 5. *Шукіна Л.П.* Особливості використання органо-мінеральної сировини Донецької області в технології фасадної кераміки / [Л.П. Шукіна, В.В. Цовма, Г.В. Лісачук та інші.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С 179 – 182.

Застосування високовуглецевих відходів збагачення вугілля у виробництві будівельної кераміки / В.В. ЦОВМА // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 124 – 131. – Бібліогр.: 5 назв.

В статье исследована возможность использования отходов флотации углей как основного сырьевого компонента масс при производстве строительной керамики. Установлена возможность получения керамики архитектурно-фасадного назначения по ресурсосберегающей технологии. Рассмотрены дополнительные способы минимизации остаточного топливного компонента отходов углеобогащения и масс на их основе. Показана целесообразность использования полусухого способа прессования масс, которые содержат 80 % термически обработанных отходов.

Ключевые слова: отходы флотационного обогащения углей, минимизация топливного компонента, термическая подготовка, полусухое прессование, основной сырьевой компонент, фасадная керамика

The possibility of coal floatation fine wastes use as a basic raw material for production of building ceramics is investigated in the article. The possibility to obtain architectural facade ceramics by resource saving technology has been set. Additional methods of remaining fuel component minimization for the coal enrichment wastes and masses on their basis have been considered. The expediency of applying the half-dry pressing method of the masses that contain 80 % of thermally treated wastes has been shown.

Key words: coal floatation fine wastes, remaining fuel component, thermally treatment, half-dry pressing, a basic raw material, facade ceramics

УДК 621.357: 620.197: 66.092.89

О.С. ШЕПЕЛЕНКО, мол. наук. співроб., НТУ“ХП”,
М.Д. САХНЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ“ХП”,
О.І. ЗЕЛЕНСЬКИЙ, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., ДП “УХІН”,
В.М. ШМАЛЬКО, канд. техн. наук, заст. дир., ДП “УХІН”,
К.В. ЯКУБА, студ., НТУ“ХП”

КОМПОЗИТНІ НІКЕЛЕВІ ПОКРИТТЯ, АРМОВАНІ ОДЕРЖАНИМИ З ДЕШЕВОЇ СИРОВИНИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Методом ультразвукового диспергування виділено вуглецеві наноструктури (ВНС) з твердих продуктів коксування вугілля. Визначено час, за який повнота екстрагування ВНС є максимальною. Досліджено кінетику осадження композиційних електрохімічних покриттів (КЕП) нікель – ВНС. Показано зростання протикорозійних властивостей отриманих КЕП порівняно з індивідуальними нікелевими покриттями без погіршення зовнішнього вигляду осадів.

Ключові слова: вуглецеві наноструктури, композитні покриття, корозійна стійкість.

© О.С. Шепеленко, М.Д. Сахненко, О.І. Зеленський, В.М. Шмалько, К.В. Якуба, 2012