

УДК 666.72

## Розрахункова методика визначення ефективних комбінацій окисників для інтенсифікації вигорання вуглецю паливної добавки при виробництві будівельної кераміки

С.Л. Лігезін, Л.П. Щукіна, Я.М. Пітак

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", м. Харків, Україна

Розроблена методика визначення температурних інтервалів дії речовин-окисників, що є інтенсифікаторами вигорання вуглецю паливної добавки при виробництві стінової кераміки. Методика дозволяє оцінити динаміку утворення агентів-окисників ( $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  тощо), утворюваних при термічному розкладі відповідних речовин-окисників, залежно від температури та здійснити теоретичну оцінку температурного інтервалу їх каталітичної дії, яка полягає в хімічній активації поверхні часток вуглецевмісного компоненту керамічних мас. Методика заснована на розрахунках константи рівноваги реакцій розкладу окисників з метою визначення частки їх перетворення та температурних інтервалів окислювальної дії; обчисленні масових та еквівалентних кількостей речовин-окисників у відповідності до заданого вмісту паливної добавки в керамічній масі. Здійснена експериментальна апробація розробленої методики шляхом порівняння окислювальної дії окремих речовин-окисників та їх комбінацій на керамічній масі з 15% вуглевідходів як паливної добавки. Встановлена ефективність використання комбінованих окисників на основі  $NH_4NO_3$  з добавкою 20%  $NaNO_3$  або  $Ca(NO_3)_2$ , які були визначені як оптимальні за допомогою розробленої методики.

**Ключові слова:** стінові керамічні матеріали, механічна міцність, паливна добавка, відходи вуглезбагачення, речовини-окисники, термічний розклад, інтервал окислювальної дії, інтенсифікація випалу.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-141-2-47-55

### Вступ

Сучасне виробництво стінових матеріалів представлене широким асортиментом продукції – газоблоки, шлакоблоки, керамічні блоки, цегла (рядова, клінкерна, лицьова, силікатна) тощо. Більшість із перелічених вище виробів виготовляються за рахунок випалювання сировинних мас. Саме тому для підтримання і розширення виробництва стінової кераміки ведеться робота по зменшенню собівартості готової продукції за рахунок скорочення витрат на виробничі процеси, в першу чергу, на проведення випалу як найбільш енергоємного технологічного переділу. Зменшення виробничих та енергетичних витрат при випалі стінової кераміки можливо за рахунок оптимізації конструкції печі випалу, пальникових пристроїв, а також за рахунок використання альтернативних природному газу видів палива (твердого, синтез-газу) і, звичайно, при введенні в шихту різних видів вуглецевмісної сировини різного функціонального призначення, в тому числі техногенної.

Вуглецевмісна сировина, яка може бути використана в технології стінової кераміки як функціональна добавка, зазвичай представлена вугіллям різного ступеню вуглефікації і різними відходами. Такі матеріали являють собою горючу добавку, яка містить вуглець, що здатен окислюватись і вивільняти теплову енергію в пічному просторі. Як вуглецевмісні добавки найчастіше використовуються такі: відходи добути та збагачення вугілля [1–5], відходи коксохімічних виробництв [6]; шлами біологічної очистки стічних вод [6–8]; паперові відходи (вторинні чи відходи паперово-целюлозних виробництв [9]); солома, тирса та інші відходи деревообробних підприємств [10]; відходи нафтопереробного комплексу [11]. Аналіз доступних джерел інформації з питань використання означених компонентів у шихтах для виробництва будівельної кераміки, дозволяє зробити висновок про те, що як вуглецевмісні добавки можна використовувати практично всі тверді товарні види палива чи вуглевідходи, а також інші техногенні матеріали, що містять горючий вуглець при їх різній функціональній ролі у

складах керамічних мас (поризатор, паливна добавка).

Кількість вуглецевмісної паливної добавки залежить від задач, що ставлять перед собою дослідники, серед яких можна виділити такі як: екологічну, економічну, технологічну. Звичайно, що наведені вище задачі можна розглядати і в комплексі, але з точки зору економіки кількість вуглецевмісної добавки повинна бути на рівні чи меншою за кількість еквівалентних витрат тепла на випал. Якщо прийняти ці витрати за 100%, то маса горючого вуглецю в керамічній масі має становити близько 5 мас.% [12]. Незважаючи на суттєві переваги використання вуглецевмісної сировини в керамічних технологіях, і в першу чергу як паливовмісної добавки, існують певні проблеми її застосування, основними з яких є такі:

- наявність у вуглецевмісній добавці негорючої складової (іноді небажаного складу), що має вплив на готовий матеріал;
- нестабільний хімічний та мінеральний склад вуглецевмісних відходів, який може змінюватись в широких межах, що створює складнощі при отриманні продукції з відтворюваними експлуатаційними характеристиками;
- дотримання балансу між механічною міцністю, густиною і поруватістю виробів;
- виникнення складнощів з контролем горіння вуглецевмісної добавки при випалі напівфабрикатів;
- необхідність розроблення ефективних прийомів інтенсифікації вигорання вуглецю паливної добавки для скорочення тривалості випалу.

Все це потребує опрацювання технологічних прийомів, спрямованих на вирішення означених проблем при використанні вуглецевмісної сировини в технології стінової кераміки. При цьому стимулюючим фактором розвитку таких технологій є широка сировинна база вуглецевмісних добавок, які відносяться навіть до техногенних родовищ України [13], і, звичайно, є привабливими з точки зору вартості. Але все ж таки основна задача при використанні вуглецевмісної сировини при отриманні стінової кераміки – це зменшення витрат технологічного палива для випалу.

Метою даного дослідження було розроблення розрахункової методики для обґрунтованого вибору комплексу речовин-окисників, що є інтенсифікаторами вигорання вуглецю

паливної добавки при виробництві будівельної кераміки з використанням відходів вуглезбагачення.

### Теоретична частина

На першому етапі опрацювання розрахунково-графічного методу для теоретичного обґрунтування вибору комплексу речовин-окисників була проведена оцінка температурної динаміки розкладання цілого ряду речовин-окисників (рис. 1), а також  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$  і  $\text{HNO}_3$  як продуктів термічного розкладу нітратів натрію, калію та амонію, відповідно, утворення яких припускається авторами за багатостадійними механізмами розкладу. Для цього було використано метод Тьомкіна-Шварцмана для розрахунку термодинамічних констант рівноваги, які дали змогу розрахувати частки перетворення початкових продуктів ( $\alpha_n$ ) реакцій термічного розкладу речовин-окисників. Часткою перетворення  $\alpha_n$  за певної температури можна вважати ту мольну частку речовин-окисників, що була перетворена на продукти згідно з рівняннями реакцій термічного розкладу. Результати розрахунків  $\alpha_n$  за різних температур у порівнянні з часткою перетворення  $\alpha_n$  реакції газифікації (високотемпературне окиснення вуглецю оксидом вуглецю(IV)) наведені на рис. 1.

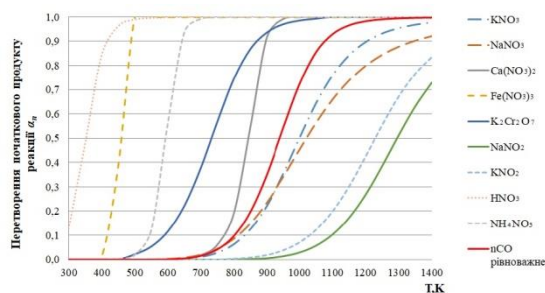


Рис. 1. Розрахункові частки перетворення початкових продуктів реакцій  $\alpha_n$  речовин-окисників у порівнянні з часткою перетворення  $\alpha_n$  реакції газифікації

Базуючись на отриманих даних стосовно  $\alpha_n$ , на наступному етапі було розраховано робочі інтервали дії речовин-окисників, під якими розуміються такі температурні інтервали, в яких ступінь термічного розкладу речовини-окисника знаходиться в межах 0,05–0,95 моль (прийняті авторами). Дані означених розрахунків наведені на рис. 2.

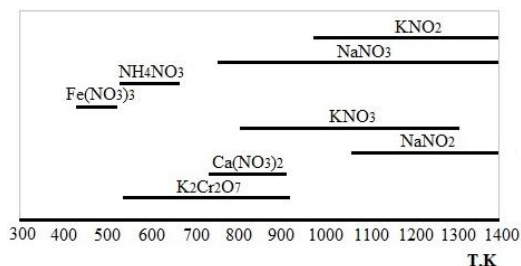


Рис. 2. Робочі температурні інтервали дії речовин-окисників

Розрахунки дозволили зробити висновок стосовно розкриття окисного потенціалу різних добавок з точки зору утворення CO як бажаного продукту реакції горіння вуглецю. Враховуючи, що у пари «повітря–CO» показники коефіцієнтів взаємної дифузії вищі за показники пари «повітря–CO<sub>2</sub>», що свідчить про кращі дифузійні можливості оксиду вуглецю(II) в повітрі, слід очікувати й відповідно більшої швидкості вигорання паливної компоненти керамічної маси за його участі за рахунок інтенсифікації масообміну з газами пічного середовища.

При випаді необхідно «виводити» горючу вуглецеву масу з глибини напівфабрикатів, що має труднощі через складну дифузію газів через випалюваний матеріал та, як наслідок, недостатню кількість кисню повітря всередині матеріалу. З точки зору покращення виводу горючої маси з глибин матеріалу більш бажаною є реакція неповного згорання вуглецю з утворенням CO, витрати окисника на яку будуть меншими, як об'ємно так і масово. Для прикладу, на окиснення 1 молю вуглецю киснем до CO<sub>2</sub> витрачається 1 моль кисню, а до CO – в два рази менше. Збільшення вмісту агентів-окисників у пічному середовищі за рахунок розкладу речовини-окисника сприятиме більш економічній його витраті за рахунок того, що температура початку реакції газифікації, активного набору об'ємної кількості CO починається раніше, а це, в свою чергу, інтенсифікує процес активного зменшення маси вуглецю.

З даних рис. 1 і рис. 2 можна побачити, що речовини-окисники умовно можна поділити на групи. До першої групи відносяться ті, що в основному окислюють вуглець до CO<sub>2</sub> (їх можна назвати низькотемпературними), при їх використанні утворений вуглекислий газ за низьких температур має невисокий окисний потенціал. Температурні криві  $\alpha_n=f(T)$  на рис. 1 для низькотемпературних речовин-окисників знаходяться ліворуч від кривої  $\alpha_n=f(T)$  реакції

газифікації. Друга група включає високотемпературні речовини-окисники, що в основному окислюють вуглець до CO, який має покращені дифузійні можливості. Якщо утворюється суміш CO<sub>2</sub> і CO, то добавку можна назвати перехідною. За високих температур окисний потенціал добавки розкривається краще, так як більш економічно витрачаються агенти-окисники.

При практичному використанні речовин-окисників у технологічних цілях важливо вміти визначити їх раціональні кількості, які забезпечать більш повне та пришвидшене вигорання вуглецю паливної добавки, що й було предметом другого етапу опрацювання розрахунково-графічного методу, що розглядається. Для визначення таких кількостей був проведений розрахунок так званого «еквівалентного кисню» [O<sub>екв</sub>] для різних речовин-окисників та визначений їх масовий вміст у шихті. Під еквівалентним киснем [O<sub>екв</sub>] розуміються агенти-окисники – газоподібні O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> тощо, які утворюються при термічному розкладі нітратів і біхромату калію або інших речовин-окисників і дають так званий «ефективний кисень» ([O<sub>еф</sub>]) (мається на увазі той, що безпосередньо бере участь в реакціях окислення горючої частини палива).

Для ілюстрації методики розрахунків було прийнято NaNO<sub>3</sub> як еталонну речовину-окисник з найширшим робочим інтервалом дії (рис. 2). Алгоритм розрахунків у схематичному вигляді наведений на рис. 3, розрахунки можуть бути автоматизовані з використанням будь-якого програмного середовища. В даному випадку авторами була розроблена і використовувалася прикладна програма у середовищі Microsoft Excel.

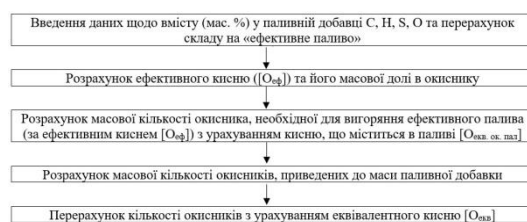


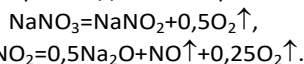
Рис. 3. Алгоритм розрахунків раціональної кількості речовин-окисників

Приклад реалізації розрахунків за програмою, а також тлумачення застосованих формулювань та умовних позначень наведено нижче. Під «ефективним паливом» розуміється склад горючої частини та кисню паливної

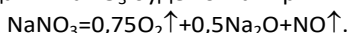
добавки, приведений до 100%.

Згідно з наведеним алгоритмом спрощуємо реакції розкладання речовин-окисників (на прикладі  $\text{NaNO}_3$ ) і розраховуємо кількість ефективного кисню  $[\text{O}_{\text{еф}}]$ , який вступатиме в реакції окислення горючих елементів паливної добавки.

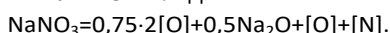
Нітрат натрію розкладається за рівняннями:



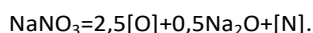
В об'єднаному вигляді при повному розкладанні  $\text{NaNO}_3$  будемо мати рівняння:



Проведемо умовну еквівалентну заміну:  $\text{NO} \rightarrow [\text{O}]$ ,  $\text{NO} \rightarrow [\text{N}]$ ,  $\text{O}_2 \rightarrow 2[\text{O}]$ . Тоді попереднє рівняння матиме вигляд:



Склавши подібні члени рівняння між собою, отримаємо:



З отриманої реакції виходить, що натрієва селітра в процесі розкладання може віддати на реакції окислення горючих елементів паливної добавки 2,5 молів ефективного кисню ( $2,5[\text{O}_{\text{еф}}]$ ).

Розраховуємо масову долю ефективного кисню в складі речовин-окисників. На прикладі реакції термічного розкладу  $\text{NaNO}_3$  видно, що кількість молів отриманого ефективного кисню становить  $2,5[\text{O}_{\text{еф}}]$ , що відповідає 1,25 молю молекулярного кисню  $\text{O}_2$ .

Масова частка ефективного кисню  $W_{\text{еф}}$  в речовині-окиснику при цьому складає:

$$W_{\text{еф}} = \frac{X[\text{O}_{\text{еф}}] \cdot M(\text{O})}{M(\text{реч. - окис.})},$$

де  $X[\text{O}_{\text{еф}}]$  – кількість молів ефективного кисню в речовині-окиснику;  $M(\text{O})$  – молярна маса кисню (16 г/моль);  $M(\text{реч. - окис.})$  – молярна маса речовини-окисника (г/моль).

Величина  $W_{\text{еф}}$  показує масовий відсоток речовини-окисника, який піде на реакції окислення палива. Наприклад, у чистого молекулярного кисню  $\text{O}_2$  значення  $W_{\text{еф}}$  буде 1. Розраховуємо еквівалентну кількість речовини-окисника, що відповідатиме кількості кисню у паливі. Формула для розрахунку еквівалентної кількості окисника  $[O_{\text{екв.квал.}}]$ , що відповідатиме кількості кисню, що вноситься паливом, має вигляд:

$$[O_{\text{екв.квал.}}] = \frac{m_{\text{ок пал}}}{X[\text{O}_{\text{еф}}]} \cdot M(\text{реч. - окис.})',$$

де  $m_{\text{ок пал}}$  – кількість кисню в паливі в перерахунку на 100, мас. %.

Встановимо необхідну масову кількість речовини-окисника для протікання реакцій згоряння горючих елементів паливної добавки (C, H, S):  $\text{C} + [\text{O}] \rightarrow \text{CO} \uparrow$ ,  $\text{C} + 2[\text{O}] \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$ ,  $\text{H} + 0,5[\text{O}] \rightarrow 0,5\text{H}_2\text{O} \uparrow$ ,  $\text{S} + 2[\text{O}] \rightarrow \text{SO}_2 \uparrow$  ( $[\text{O}]$  – умовне позначення агентів-окисників). Розрахунок виконується на 100 г ефективного палива.

Для розрахунку використаємо наступне рівняння:

$$m_{\text{реч.-окис.}} = \frac{m_{\text{гор.комп}} \cdot [O_p]}{X[\text{O}_{\text{еф}}]} \cdot M(\text{реч. - окис.})',$$

де  $m_{\text{гор.комп}}$  – маса горючого компонента (г на 100 г ефективного палива);  $M_{\text{гор.комп}}$  – молярна маса горючого компонента (г/моль);  $[O_p]$  – кількість молів агента-окисника в реакціях згоряння горючих елементів паливної добавки (для наведених реакцій  $[O_p] = 1; 2; 0,5$  і  $2$ , відповідно).

Далі розраховуємо максимальну та мінімальну кількості речовини-окисника (г), які будуть приводити до утворення різних за складом газових сумішей як продуктів реакцій повного або неповного окислення вуглецю. Максимальна кількість речовини-окисника буде приводити до утворення наступних газових продуктів реакцій –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  – та розраховується за рівнянням:

$$\begin{aligned} m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{макс}} &= m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{CO}_2} + m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{H}_2\text{O}} + \\ &+ m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{SO}_2} - [O_{\text{екв.квал.}}] \end{aligned}$$

Мінімальна буде відповідати наступному газовому складу –  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та розраховується за рівнянням:

$$\begin{aligned} m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{мін}} &= m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{CO}} + \\ &+ m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{SO}_2} - [O_{\text{екв.квал.}}] \end{aligned}$$

Визначимо максимальну та мінімальну кількість речовини-окисника на умовний 1 г паливної добавки.

Максимальна кількість речовини-окисника на 1 г вуглецевмісного матеріалу  $m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{макс}}$

визначається за формулою:

$$m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{макс}} = \frac{m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{макс}} \cdot \Sigma A}{10000},$$

де  $\Sigma A$  – сума горючих компонентів паливної добавки за даними елементного аналізу з урахуваннями кисню (г/100 г вуглеце-

вовмісного матеріалу);  $m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{макс}}$  – максимальна кількість-речовини окисника на 100 г «ефективного палива».

Мінімальна кількість речовини-окисника на 1 г вуглецевмісного матеріалу  $m_{\text{реч.-окис.}}^{1\text{мін}}$

визначається за формулою:

$$m_{\text{реч.-окис.}}^{1\text{мін}} = \frac{m_{\text{реч.-окис.}}^{\text{мін}} \cdot \Sigma A}{10000},$$

де  $m_{\text{реч.-окис.}}^{1\text{мін}}$  – мінімальна кількість-речовини

окисника на 100 г «ефективного палива».

Перерахунок кількості речовин-окисників з урахуванням еквівалентного кисню  $[O_{\text{екв}}]$ . Отримані масові кількості речовин-окисників необхідні для точного розрахунку їх еквівалентних мас за еквівалентним киснем  $[O_{\text{еф}}]$ . Останній показник визначається експериментально на робочій керамічній масі з паливною добавкою за критерієм отримання бездефектних матеріалів з максимально можливим ступенем вигорання органічної частини. Експеримент рекомендується проводити з використанням  $\text{NaNO}_3$  як еталонної речовини-окисника з найширшим робочим інтервалом дії (рис. 2). Маючи дані стосовно оптимальної кількості  $\text{NaNO}_3$ , можна проводити розрахунки еквівалентних мас будь-яких речовин-окисників, що забезпечували б таку ж кількість агентів-окисників, як еталонна речовина.

### Експериментальна частина

Для експериментальної перевірки висунутих теоретичних положень стосовно робочих температурних інтервалів дії та оптимальних кількостей речовин-окисників, оцінки їх впливу на технічні характеристики керамічних матеріалів були взяті всі розглянуті вище речовини-окисники, для яких були розраховані інтервали дії (рис. 2) без урахування продуктів розкладу ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ). Окисники були використані в сировинній суміші, яка складалася з 85 мас.% легкоплавкого суглинку, як типової сировини для виробництва стінової кераміки, і 15 мас.% вуглецевмісного матеріалу як паливної добавки. Останній уявляв собою відходи флотації кам'яного вугілля (далі «вуглевідходи») з вмістом вуглецю в перерахунку на суху речовину горючої частини біля 84% (табл. 1).

Таблиця 1. Елементний склад горючої частини вуглевідходів

Елемент	Вміст елемента на суху речовину, мас.%
Вуглець, С	83,82
Водень, Н	7,23
Кисень, О	7,51
Сірка, S	1,45
Σ	100,00

Сировина для складання керамічних мас використовувалася з тониною, що забезпечувала проходження крізь сита № 05 (вуглевідходи) і № 2 (суглинок). Зразки формі кубів  $25 \times 25 \times 25$  мм отримували статичним ударним пресуванням зволжених порошків та випалювали в електричній муфельній печі за температури 9500С (витримка 1 год). Речовини-окисники додавалися до сировинних композицій у розчиненому вигляді в кількостях, наведених в табл. 2.

Таблиця 2. Склади керамічних мас з паливною добавкою та речовинами-окисниками на суху речовину

Шифр маси	Вміст суглинку, мас.%	Вміст вуглевідходів, мас.%	Вміст речовини-окисника, мас.%	Використана речовина-окисник
M <sub>0</sub>	85,000	15,000	–	Без окисників
M <sub>1</sub>	84,544	14,919	0,537	$\text{NaNO}_3$
M <sub>2</sub>	84,455	14,903	0,641	$\text{KNO}_3$
M <sub>3</sub>	84,557	14,922	0,522	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
M <sub>4</sub>	83,930	14,811	1,259	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
M <sub>5</sub>	84,569	14,924	0,507	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
M <sub>6</sub>	83,694	14,770	1,536	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Наведені в табл. 2 масові кількості речовин-окисників, еквівалентні одна одній за своїм окисним потенціалом (за кількістю еквівалентного кисню  $[O_{\text{еф}}]$ ), були розраховані за наведеною вище методикою. При цьому виходили з оптимальної кількості еталонної речовини-окисника  $\text{NaNO}_3$ , яка для даної керамічної маси становила 3 мас.% від розрахованої теоретичної кількості, необхідної для неповного окиснення вуглецю до  $\text{CO} \uparrow$  ( $m_{\text{реч.-окис.}}^{1\text{мін}}$ ). Саме така кількість  $\text{NaNO}_3$  забезпечувала максимальний ступінь вигорання органічної частини маси, який визначався візуально за площею «чорної серцевини» у зламі зразків. Отримавши значення еквівалентного кисню для  $\text{NaNO}_3$ , був проведений перерахунок кількостей інших речовин-окисників, які забезпечать таку ж саму кількість еквівалентного кисню.

Базуючись на даних рис. 2, авторами роботи було зроблено припущення стосовно можливості розширення робочого температурного інтервалу дії речовин-окисників за рахунок їх комбінацій. Це посприяло б інтенсифікації процесів окислення горючої частини паливної добавки, зменшенню часу випалу та зміщенню інтервалу вигорання горючих компонентів паливної добавки в область нижчих температур за рахунок зростання окисного потенціалу газового середовища. При комбінуванні бажано використовувати речовини-окисники, що інтервально не будуть накладатися один на одного і матимуть мінімальний температурний «розрив» в робочих температурних інтервалах дії. На рис. 4 показаний інтервал вигорання горючої частини вуглеводів, встановлений за даними їх термічного аналізу, а також червоним і зеленим кольором – робочі інтервали дії речовин-окисників, пріоритетні по відношенню до даних вуглеводів.

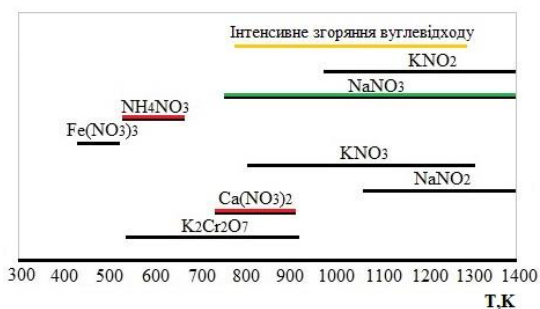


Рис. 4. Інтервали дії речовин-окисників у порівнянні з інтервалом інтенсивного окислення горючої частини вуглеводів

Склади керамічних мас з обраними комбінаціями речовин-окисників та їх розрахованими еквівалентними кількостями приведені в табл. 3. Дані комбінації містять  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у співвідношенні до інших окисників 4:1 за причини того, що саме нітрат амонію має забезпечувати окислювальну функцію за нижчих температур випалу, що сприятиме більш ранньому загорянню паливної частини вуглеводів при газопроникному черепку і в результаті – пришвидшеному виводу вуглецевої маси з глибини напівфабрикату. Методика приготування керамічних мас і зразків відповідала наведеній вище. Досліджувані властивості керамічних зразків

(водопоглинання та межа міцності при стиску) визначалася за ДСТУ Б В.2.7-248:2011.

Таблиця 3. Склади керамічних мас з паливною добавкою та комбінаціями речовин-окисників

Шифр маси	Вміст суглинку, мас.%	Вміст вуглецево-вмісних матеріалів, мас.%	Вміст речовини-окисника, мас.%	Використані речовини-окисники
$M_0$	85,000	15,000	–	Без окисників
$M_{K1}$	84,052	14,832	1,115	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaNO}_3$
$M_{K2}$	84,054	14,834	1,112	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

### Результати та їх обговорення

Розглядаючи вплив добавок речовин-окисників на межу міцності при стиску керамічних зразків, є сенс провести аналіз такого впливу з точки зору залишкової мінералізації добавки та її приведеного масового впливу на цю характеристику. Під залишковою мінералізацією мається на увазі мінеральний залишок (оксиди К, Na, Ca, Fe(III), Cr(III)), що утворюється при термічному розкладі речовин-окисників. Приведений масовий вплив добавок на міцність отримуваних матеріалів слід оцінювати з різних позицій: впливу кількості газоподібних продуктів розкладу добавок як агентів-окисників, впливу кількості мінерального залишку, а також з позиції мінімізації витрат добавки при її максимальному позитивному впливі на властивості зразків.

В табл. 4 наведена інформація щодо показників, якими можна інтегрально оцінити вплив дослідних речовин-окисників на межу міцності при стиску матеріалів ( $\sigma_{ст}$ , МПа). Вплив кількості газоподібних продуктів розкладу добавок ілюструє показник, який являє собою різницю  $\sigma_{ст}$  референтного та дослідного зразків ( $\Delta\sigma_{ст}$ ), приведена до однієї масової частки виділених газів окисника  $\Delta\sigma_{ст}/m_{газ}$ . За референтне значення  $\sigma_{ст}$  прийнята межа міцності при стиску зразків, отриманих з маси  $M_0$  без використання окисників (5,9 МПа).

Таблиця 4. Вплив речовин-окисників на міцність керамічних зразків з точки зору залишкової мінералізації та приведеного масового впливу добавок

Речовина-окисник або їх комбінації	Межа міцності при стиску $\sigma_{ст}$ , МПа	Залишкова мінералізація г оксидів на 100 г керамічної маси	Приведений масовий вплив речовин-окисників		
			$\Delta\sigma_{ст}/m_{газ}$ , МПа/м.ч. газоподібних продуктів	$\Delta\sigma_{ст}/m_{мін.зал}$ , МПа/м.ч. мінерального залишку	$\Delta\sigma_{ст}/m_{реч-ок.}$ , МПа/м.ч. речовини-окисника
NaNO <sub>3</sub>	8,1	0,196	0,152	0,039	0,159
KNO <sub>3</sub>	7,4	0,299	0,103	0,018	0,091
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,5	0,178	0,110	0,031	0,119
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	9,3	–	0,064	–	0,105
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7,7	0,168	0,125	0,038	0,138
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	8,5	1,285	0,245	0,007	0,066
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +NaNO <sub>3</sub>	11,0	0,039	0,112	0,460	0,178
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10,0	0,035	0,090	0,407	0,143

Вплив кількості мінерального залишку речовини-окисника оцінювався показником, який розраховувався як  $\Delta\sigma_{ст}$  зразків, приведена до однієї масової частки мінеральних продуктів розкладу  $\Delta\sigma_{ст}/m_{мін.зал}$ . Ще один показник, який розраховувався як  $\Delta\sigma_{ст}$  зразків, приведена до однієї масової частки речовини-окисника в 100 г керамічної маси ( $\Delta\sigma_{ст}/m_{реч-ок.}$ ), дозволяє оцінити добавку з економічної сторони. В табл. 4 також наведені дані стосовно обраних для експерименту комбінацій речовин-окисників (табл. 3). Для зручності аналізу попередньо розраховані значення  $\Delta\sigma_{ст}/m_{газ}$ ,  $\Delta\sigma_{ст}/m_{мін.зал}$ ,  $\Delta\sigma_{ст}/m_{реч-ок.}$  були приведені до цілого (в даному випадку до одиниці), що дозволяє оцінити питомий вплив кожної речовини-окисника на механічну міцність матеріалів.

З табл. 4 можна побачити, що залишкова мінералізація в разі використання комбінацій окисників в разі менша при отриманні зразків в однакових умовах, що суттєво покращує межу міцності при стиску зразків. Це можна пояснити тим, що залишкова мінеральна частина добавки може закривати канали виводу продуктів горіння, чим погіршуватиме масообмін з газами пічного середовища. Таке припущення підтверджується аналогічним впливом на механічну міцність NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, який не має залишкової мінеральної частини і розкладається з виділенням виключно газів. Серед комбінованих добавок краще покриття температурного інтервалу окисної дії має суміш NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>+NaNO<sub>3</sub> (рис. 4), з використанням якої досягнута максимальна межа міцності при стиску керамічних зразків (11,0 МПа). Це підтверджує гіпотезу стосовно позитивного

впливу комбінацій високо- та низькотемпературних речовин-окисників.

При розгляді приведеного масового впливу речовин-окисників на міцність зразків слід звернути увагу, що використання обох комбінацій дозволяє збільшити ефективність позитивного впливу газоподібних продуктів розкладу за рахунок їх окисної дії на ширшому температурному інтервалі. Для прикладу, в суміші NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>+NaNO<sub>3</sub> останній виділяє агенти-окисники за більш високої температури, що позитивно впливає на вигорання коксового залишку, коли окисний потенціал нітрату амонію вже було вичерпано (рис. 4). При цьому слід зазначити, що встановлений позитивний вплив залишкової мінеральної частини для суміші речовин-окисників можна вважати умовним, тому що вклад кожного окисника суміші у формування рівня механічної міцності визначити важко.

Особливої уваги з технологічної та економічної точок зору заслуговує показник  $\Delta\sigma_{ст}/m_{реч-ок}$  (табл. 4), який ілюструє дольовий вплив (внесок) одиниці маси використаних речовин-окисників на приріст  $\sigma_{ст}$  зразків. Виходячи з фізичного сенсу цього показника, чим більше його значення, тим більший вплив добавки на приріст механічної міцності. Це, у свою чергу, означає, що правильно комбінуючи добавки, можна знизити вміст у них вартісних нітратів лужних і лужноземельних металів при одночасному збільшенні показників міцності матеріалів. Так, порівнюючи дані табл. 2, 3 і 4 щодо вмісту речовин-окисників, можна побачити, що витрата високовартісних Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і NaNO<sub>3</sub> у досліджених комбінаціях зменшена у 5 разів у порівнянні з їх окремим

використанням. Це вказує на ефективність комбінацій і з економічної точки зору.

## Висновки

Розроблена розрахункова методика, яка дозволяє здійснювати обґрунтований вибір речовин-окисників та їх раціональних комбінацій для інтенсифікації вигорання вуглецевмісної паливної добавки при виробництві будівельної кераміки. Запропонована методика дозволяє оцінити динаміку утворення агентів-окисників у вигляді газоподібних  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  та ін. при використанні різних речовин-окисників залежно від температури. За допомогою даної методики можна охарактеризувати ефективність окисників через теоретичну оцінку температурного інтервалу їх каталітичної дії, яка полягає в хімічній активації поверхні часток вуглецевмісного компонента керамічних мас.

Методика заснована на поетапних розрахунках, що включають обчислення константи рівноваги реакцій розкладу окисників для визначення частки їх перетворення та температурних інтервалів окислювальної дії; обчислення масових та еквівалентних кількостей речовин-окисників у відповідності до заданого вмісту паливної добавки в керамічній масі.

З використанням розробленої методики визначені раціональні комбінації окисників на основі нітрату амонію (80%) з добавками нітратів натрію або кальцію (20%) та здійснена експериментальна перевірка їх окислювальної дії на масі для виготовлення стінової кераміки, що містила суглинок і вуглевідходи та випалювалася за температури  $950^\circ C$ . Визначено, що комбіновані окисники за рахунок розширення робочого температурного інтервалу дії забезпечують більший приріст механічної міцності керамічних зразків і дозволяють знизити витрати вартісних нітратів лужних і лужноземельних металів у 5 разів у порівнянні з їх окремим використанням. Встановлена оптимальна комбінована добавка речовин-окисників ( $NH_4NO_3+NaNO_3$ ), яка в кількості 1,115% у складі керамічної маси з 15% вуглевідходів забезпечує приріст межі міцності при стиску кераміки на 86% у порівнянні з матеріалами на основі тієї ж маси без окисників.

## Список літератури

1. *Utilization of bituminous coal flotation wastes in the manufacture of ceramic brick / Lavrinenko A.A., Svechnikova N.Yu., Konovnitsyna N.S., Igumensheva E.A., Kuklina O.V. // Solid Fuel Chem. – 2018. – Vol.55. – P.406-410.*
2. *Kairakbaev A.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Effect of different coal-enrichment wastes on the physical and mechanical properties and phase composition of heat-insulation materials // Glass Ceram. – 2017. – Vol.74. – P.55-59.*
3. *Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Using slurries from flotational coal enrichment in the production of heat insulation on the basis of intershale clay // Coke Chem. – 2013. – Vol.56. – P.113-118.*
4. *Abdrakhimov V.Z., Kulikov V.A., Kovkov I.V. Utilization of coal-enrichment wastes in ceramic production // Coke Chem. – 2010. – Vol.53. – P.428-432.*
5. *Utilization of coal-mining waste in the production of building ceramic materials / Lemeshev V.G., Gubin I.K., Savel'ev Y.A., Tumanov D.V., Lemeshev D.O. // Glass Ceram. – 2004. – Vol.61. – P.308-311.*
6. *Utilization of wastes from the coke-chemical production and sewage sludge as additives in the brick-clay / Balgaranova J., Petkov A., Pavlova L. Alexandrova E. // Water Air Soil Pollut. – 2003. – Vol.150. – P.103-111.*
7. *Rasskazov V.F., Ashmarin G.D., Livada A.N. Production of construction materials using technogenic wastes // Glass Ceram. – 2009. – Vol.66. – P.3-4.*
8. *Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic / Monteiro S.N., Alexandre J., Margem J.I., Sanchez R., Vieira C.M.F. // Constr. Build. Mater. – 2008. – Vol.22. – P.1281-1287.*
9. *Red clay application in the utilization of paper production sludge and scrap glass to fabricate ceramic materials / Myrmin V., Klitzke W., Alekseev K., Catai R.E., Nagalli A., dos Santos Izzo R.L. // Appl. Clay Sci. – 2015. – Vol.107. – P.28-35.*
10. *Arumugam C., Shaik S. Transforming waste disposals into building materials to investigate energy savings and carbon emission mitigation potential // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2021. – Vol.28. – P.15259-15273.*
11. *Khomenko E.S., Koleda V.V., Mirshavka O.A. Recycling wastes from ozokerite production in large-tonnage energy-conserving technology for fabricating construction ceramic // Glass Ceram. – 2014. – Vol.71. – P.124-127.*
12. *Technology of obtaining buildings ceramics with use of large-tonnage waste of fuel and energy industry / Shchukina L., Fedorenko E., Galushka Ya., Ligezin S. – Riga: "Baltija Publishing", 2021. – 107 p.*
13. *Гладій О. Поняття та класифікація техногенних родовищ як об'єкту правовідносин // Нац. юрид. журн.: теор. і практ. – 2016. – № (22-1). – С.23-27. Режим доступу:*



[https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare\\_articol/50078](https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/50078).

Надійшла до редакції 06.12.2021

**Calculation method for determining effective combinations of oxidizing agents for intensifying burning of carbon in fuel additives in the production of building ceramics**

S.L. Lihezin\*, L.P. Shchukina, Ya.M. Pitak

National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkiv, Ukraine

\* e-mail: nik.cobold@gmail.com

We developed the method for determining the temperature ranges of the efficient action of oxidants, which are used as intensifiers of burning of carbon in fuel additives in the manufacture of construction ceramic materials. The method allows estimating the dynamics of decomposition of oxidizing agents ( $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ , etc.), that are formed during the thermal decomposition of oxidizing agents, depending on the temperature and performing theoretical estimation of the temperature range of their catalytic action, which is a chemical activation of surface of the particles in the coal-containing component of a ceramic mass. The method is based on the calculations of equilibrium constant for the reactions of thermal decomposition of oxidizing agents to determine their conversion degree and the temperature ranges oxidizing action and the calculations of weight and equivalent amounts of oxidizing agents according to the specified quantity of a fuel additive in the ceramic mass. Experimental testing of the developed method has been performed by comparison of oxidizing effect of oxidizing agents and their combinations in ceramic mass with 15% of coal wastes as a fuels additive. The efficiency of using combined oxidizing agents based on  $NH_4NO_3$  with the addition of 20% of  $NaNO_3$  or  $Ca(NO_3)_2$  has been established.

**Keywords:** wall ceramic materials; mechanical strength; fuel additive; coal beneficiation waste; oxidizing agent; thermal decomposition; interval of an oxidative action; firing intensification.

**References**

1. Lavrinenko AA, Svechnikova NYu, Konovnitsyna NS, Igmensheva EA, Kuklina OV. Utilization of bituminous coal flotation wastes in the manufacture of ceramic brick. *Solid Fuel Chem.* 2018; 5: 406-410. doi: 10.3103/S0361521918060083.
2. Kairakbaev AK, Abdrakhimova ES, Abdrakhimov VZ. Effect of different coal-enrichment wastes on the physical and mechanical properties and phase composition of heat-insulation materials. *Glass Ceram.* 2017; 74: 55-59. doi: 10.1007/s10717-017-9928-x.
3. Abdrakhimov VZ, Abdrakhimova ES. Using slurries from flotational coal enrichment in the production of heat insulation on the basis of intershale clay. *Coke Chem.* 2013; 56: 113-118. doi: 10.3103/S1068364X13030022.
4. Abdrakhimov VZ, Kulikov VA, Kovkov IV. Utilization of coal-enrichment wastes in ceramic production. *Coke Chem.* 2010; 53: 428-432. doi: 10.3103/S1068364X10110062.
5. Lemeshev VG, Gubin IK, Savel'ev YuA, Tumanov DV, Lemeshev DO. Utilization of coal-mining waste in the production of building ceramic materials. *Glass Ceram.* 2004; 61: 308-311. doi: 10.1023/B:GLAC.0000048698.58664.97.
6. Balgaranova J, Petkov A, Pavlova L, Alexandrova E. Utilization of wastes from the coke-chemical production and sewage sludge as additives in the brick-clay. *Water Air Soil Pollut.* 2003; 150: 103-111. doi: 10.1023/A:1026190417523.
7. Rasskazov VF, Ashmarin GD, Livada AN. Production of construction materials using technogenic wastes. *Glass Ceram.* 2009; 66: 3-4. doi: 10.1007/s10717-009-9109-7.
8. Monteiro SN, Alexandre J, Margem JI, Sanchez R, Vieira CMF. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. *Constr Build Mater.* 2008; 22: 1281-1287. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.01.013.
9. Myrmin V, Klitzke W, Alekseev K, Catai RE, Nagalli A, dos Santos Izzo RL, et al. Red clay application in the utilization of paper production sludge and scrap glass to fabricate ceramic materials. *Appl Clay Sci.* 2015; 107: 28-35. doi: 10.1016/j.clay.2015.01.031.
10. Arumugam C, Shaik S. Transforming waste disposals into building materials to investigate energy savings and carbon emission mitigation potential. *Environ Sci Pollut Res.* 2021; 28: 15259-15273. doi: 10.1007/s11356-020-11693-0.
11. Khomenko ES, Koleda VV, Mirshavka OA, Ripak VR. Recycling wastes from ozokerite production in large-tonnage energy-conserving technology for fabricating construction ceramic. *Glass Ceram.* 2014; 71: 124-127. doi: 10.1007/s10717-014-9633-y.
12. Shchukina L, Fedorenko E, Galushka Ya, Lihezin S. *Technology of obtaining buildings ceramics with use of large-tonnage waste of fuel and energy industry.* Riga: Baltija Publishing; 2021. 107 p.
13. Gladiy O. The concept and classification of man-made deposits as an object of legal relations. *Natl Law J Theor Pract.* 2016; 6(22-1): 23-27.