

З.Р.КАДЫРОВА, С.С.ТАИРОВ, А.А.ЭМИНОВ, Х.Л.УСМАНОВ, Ал.А.ЭМИНОВ

ЛЕГКОВЕСНЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЯНОГО ШЛАМА

У статті наводяться результати фізико-хімічного дослідження серпентинітовому порід і відходи нафтопереробної галузі -Республіці Узбекистан. Комплексно досліджено магнезійний сировинні ресурси, зокрема серпентиніти Арватенського родовища і пороутворюючих вигоряючі добавки - нафтовий шлам, для проектування імпортозамещающего складу легковагих вогнетривких матеріалів. Вивчено речовинний склад серпентинітов Арватенського родовища і нафтового шламу Ферганського нафтопереробного заводу. Показано перспективність використання нафтового шламу для розробки складу легковагих вогнетривких керамічних матеріалів.

Ключові слова: серпентиніт, фізико-хімічний, вогнетривка, керамічна, імпортозамещающий, випал, вигоряюча дорбавка, пористість, нафтової шлам.

В статье приводятся результаты физико-химического исследования серпентинитовых пород и отхода нефтеперерабатывающей отрасли – Республики Узбекистан. Комплексно исследованы магнезиальные сырьевые ресурсы, в частности серпентиниты Арватенского месторождения и порообразующие выгорающая добавка – нефтяной шлам, для проектирования импортзамещающего состава легковесных огнеупорных материалов. Изучен вещественный состав серпентинитов Арватенского месторождения и нефтяного шлама Ферганского нефтеперерабатывающего завода. Показана перспективность использования нефтяного шлама для разработки состава легковесных огнеупорных керамических материалов.

Ключевые слова: серпентинит, физико-химический, огнеупорный, керамический, импортзамещающий, обжиг, выгорающая добавка, пористость, нефтяной шлам.

The results physical-chemical study serpentinite sorts happen to In article and waste oil conversion branches – the Republics of Uzbekistan. Complex explored magnesium raw materials resource, in particular the serpentinite of Arvaten deposits and blowing burnable additives - an oil slime, for designing , import substituting composition lightweight refractory material. The Studied material composition the serpentinite of Arvaten deposits and oil slime of Fergana oil conversion plant. перспективности Use oil шлама is Shown for development of the composition lightweight refractory ceramic material.

Keywords: serpentinite, physico-chemical, refractory, ceramic, import substituting, burning, burnable additive, porosity, oil slime.

Введение. В настоящее время в Республике Узбекистан с увеличением потребности различных производств, таких как металлургические, строительные материалы и другие, связанных по технологическому режиму высокими температурными перепадами возникает острая необходимость обеспечения высокотемпературных агрегатов теплоизоляционными и огнеупорными материалами. Исходя из этого, перед исследователями в области химии силикатов, ставится задача изучить возможность получения огнеупорных, в частности легковесных изделий.

Нами для проектирования состава магнезиальных огнеупорных легковесных масс использованы отечественные серпентинитовые породы. С целью порообразования в структуре в серпентинитовый состав вводили различные выгорающие добавки, которые вследствие выгорания образуют равномерно распространенные поры по структуре легковесного огнеупорного материала.

Нами были выбраны в качестве объектов исследования, следующие минерально-сырьевые ресурсы – серпентиниты Арватенского и Кутчинского месторождения. Из них Арватенское месторождение серпентинитов, расположено в Джизакском районе южнее поселка Куябаш. Запас серпентинитов подсчитаны методом вертикальных параллельных разрезов до горизонта +500 м в количестве 1363,7 тыс.м³ [1].

При этом следует отметить, что в качестве выгорающей добавки использовали отход нефтеперерабатывающей промышленности -

нефтяной шлам, угледобывающей – отход угля - мелочь, деревообрабатывающей отрасли – опилки, стружки, а также отходы гидролизного производства – лигнин. В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований по разработке состава легковесного огнеупорного материала на основе серпентинитов Арватенского месторождения с использованием нефтяного шлама Ферганского нефтеперерабатывающего завода.

Проведенные авторами исследования [2,3] по изучению влияния вида и количества порообразователя на пористую структуру и основные физико-химические, физико-механические и технологические характеристики теплоизоляционных легковесных огнеупорных материалов показали реальную возможность и целесообразность получения этих материалов методом выгорающих добавок.

Цель работы. Проектирование и разработка состава огнеупорного керамического материала с использованием серпентинита и выгорающих добавок, в частности отхода нефтеперерабатывающей отрасли.

Методика проведения эксперимента.

Вещественный состав исследуемых серпентинитов определяли методом валового силикатного химического анализа.

Фазовый состав исследуемых минерально-сырьевых материалов и выгорающих добавки, а также опытных масс определяли рентгенографическим методом. Дифракционные картины были получены по методу порошка на установке ДРОН-2,0 на CuK_α излучении, Ni – фильтром. Съемка рентгенограммы осуществлялась, в основном 2 град/мин. В качестве

внутреннего эталона использовали монокристаллический кварц. Для всех образцов выдерживали постоянные условия съемки. В расчетах и при идентификации фаз использовали международную картотеку по рентгеновским порошкограммам [4]. Компонентный состав используемого нефтяного шлама определяли методом колоночной хроматографии.

Рентгеноспектральный анализ образцов проводили на спектрографе PGS-2 методом испарения на 54 элемента. Термообработка сырьевых компонентов и опытных образцов легковесных огнеупорных масс проводили в высокотемпературных печах методом обжига и спекания с использованием силитовых стержней.

Экспериментальная часть.

Нами приготовлены огнеупорные шихты с различными содержаниями компонентов смеси на основе серпентинита Арватенского месторождения (Ср), серпентинитового шамота (серпентинит обожженный при 950°C), глиняной Ангренский и нефтяного шлама (Шл) при соотношениях соответственно Ср(60-90масс%):Шл(10-40масс%).

Для исследования приготавливали ряд образцов методом полусухого прессования влажностью 8-10%. Из приготовленных смесей различных составов готовили таблетки диаметром 50 и высотой 20±5 мм при удельном давлении прессования 30 МПа в лабораторном гидравлическом прессе.

После прессования был проведен замер штангенциркулем значения высоты образцов. Все прессованные образцы были получены без трещин и подсечек. Далее опытные образцы сушили в естественных условиях, и затем проводилась сушка образцов до влажности 2-3% в комнатных условиях в течение 2-х суток и в сушильном шкафу при температуре 80-90°C.

После сушки образцы обжигались в лабораторной электрической печи с силитовыми нагревателями со скоростью нагрева до температуры выдержки 3-5 град./мин. Температуры конечных изотермических выдержек составляли 1300-1350°C. Продолжительность выдержки при конечной температуре обжига составляла 30мин для всех образцов. После окончания выдержки печь выключалась, и образцы медленно остывали внутри печи до комнатной температуры.

На основании проведенных лабораторных исследований установлено, что полученные экспериментальные образцы магнизиальных огнеупорных легковесных материалов в составе Арватенского серпентинита с использованием нефтяного шлама в указанных соотношениях компонентов, спеченных в интервале температур 1300-1350°C получились без дефектов в частности без деформаций, трещин и просечек. При этом следует отметить, что показатели предела прочности при сжатии, кажущейся плотности, дополнительной линейной усадки, коэффициенты теплопроводности опытных образцов с использованием метода

выгорающих добавок отвечают нормативным требованиям ГОСТ 8691.

Результаты и их обсуждение.

Полученные результаты определения химических составов исследуемых естественного и обожженного серпентинита Арватенского месторождения приведены в табл.1.

Таблица 1 – Химический состав Арватенских серпентинитов

Наименование сырья	Содержание оксидов в % на воздушно сухое вещество							п.п.п
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ.	MgO	MnO	CaO	R ₂ O	
естественный.	42,90	2,20	6,70	34,10	0,12	3,19	0,18	10,9
обожженный при 900°C	45,21	5,01	7,91	37,60	0,15	2,02	0,31	0,60

Примечание: В потери при прокаливании (ппп) входят: гигроскопическая, конституционная, кристаллизационная вода, органические и летучие вещества и углерод (IV) оксида.

Результаты рентгенографического исследования (рис. 1) проб серпентинитов, отобранных из различных участков Арватенского месторождения показали, что в породах обнаруживаются следующие минералы: апогарцбургитовые серпентиниты (d=0,373 нм, 0,251 нм), серпентинитизированный гарцбургит – оливин (d=0,277 нм, 0,246 нм, 0,175 нм), серпентин - до 65% (d =0,366 нм, 0,153 нм, 0,738 нм), актинолит (d=0,271 нм, 0,143 нм, 0,842 нм), мелкозернистый магнетит (d=0,252 нм, 0,148 нм, 0,295 нм).

На рентгенограммах (рис.2) обожженных при температуре 900-1200°C серпентинитов Арватенского месторождения обнаружены дифракционные максимумы, относящиеся к минералами клиноэнстатита (d= 0,315 нм, 0,286 нм, 0,174 нм) и форстерита (d= 0,380 нм, 0,250 нм, 0,244 нм).

Исследования физико-химических свойств нефтяного шлама, образующегося на нефтеперерабатывающих предприятиях Республики Узбекистан показали, что нефтяной шлам после сушки в интервале температур 90-110°C представляет собой мелкодисперсный порошок светло-черного и темно-коричневого цвета. Нефтяной шлам является твердым нефтесодержащим отходом сепарации нефтешлама [5-6].

В результате исследования компонентного состава нефтяного шлама Ферганского нефтеперерабатывающего завода выявлено, что данный углеводородный отход в своем составе содержит в основном тяжелые масла, парафины, асфальтены и ряд смолистых веществ. Содержание компонентного состава нефтяного шлама приведено табл.2.

Таблица 2 – Компонентный состав нефтяной части нефтяного шлама

№ п/п	Наименование веществ	Содержание в мас. %
1.	Смолы	5,41
2.	Асфальтены	5,33
3.	Парафины	9,25
4.	Тяжелые масла	80,01
	Всего	100,0

Результаты спектрального анализа элементного состава нефтяного шлама показали наличие в основном химических элементов кальция, кислорода, углерода и кремния в виде известняка, кварца и т.д. (табл.3.).

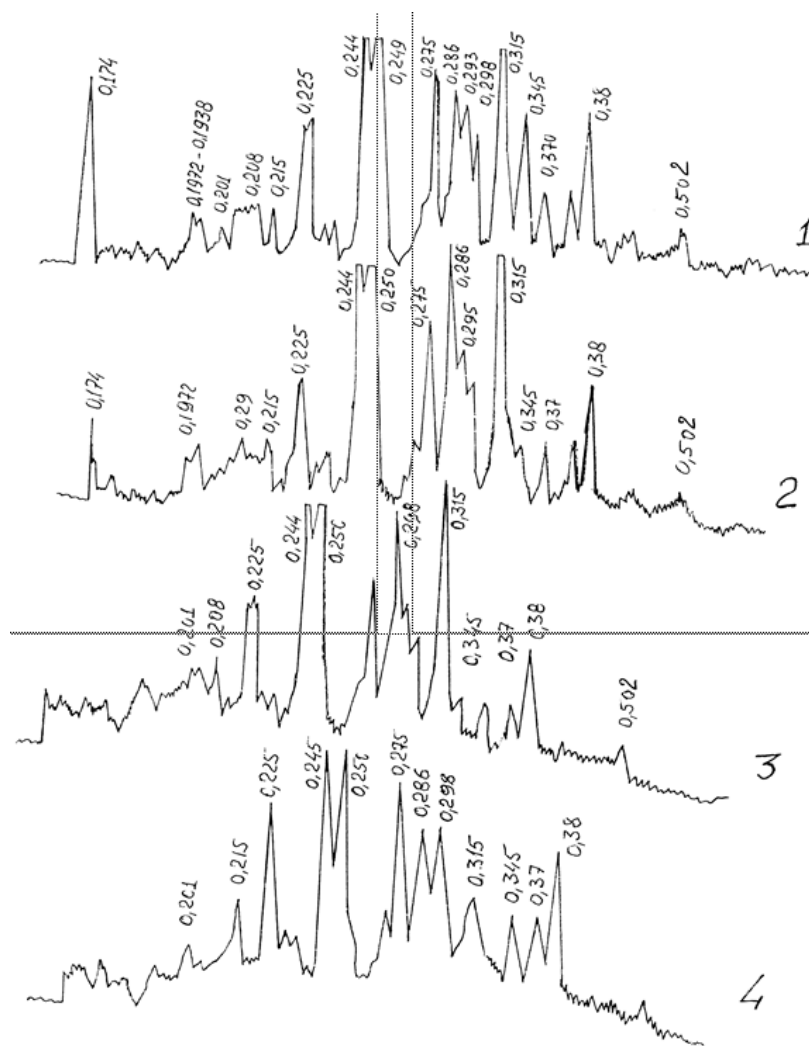


Рис.1.– Рентгенограммы серпентинитов из различных участков Арватенского месторождения.

Таблица 3- Результаты рентгеноспектрального анализа нефтяного шлама

Содержание химических элементов, %											
C	O	Na	Mg	Al+Ti	Si	S	Cl	K	Ca	Mg	Fe
24,02	35,67	0,83	0,87	2,14	5,49	2,10	0,73	0,89	22,58	0,53	4,15

На рис.3 приведен график влияния количества выгорающей добавки – нефтяного шлама на изменение плотности опытных образцов

магнезиального легковесного огнеупорного материала на основе серпентинитов.

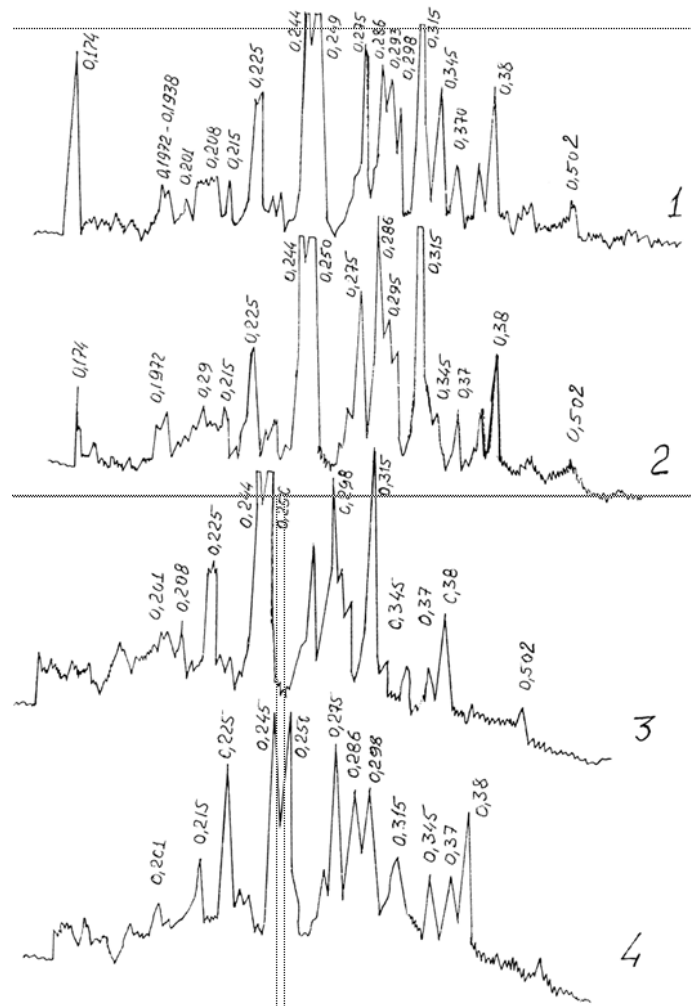


Рис.2.Рентгенограммы обожженных серпентинитов Арватенского месторождения
Где: 1-1200°C; 2- 1100°C; 3-1000°C; 4-900°C

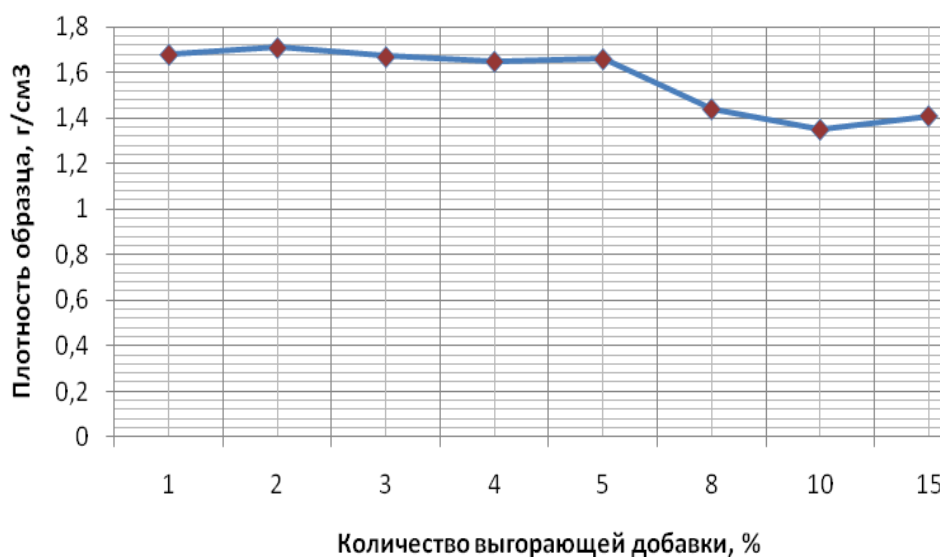


Рис.3. – Влияние количество выгорающей добавки на плотность легковесного огнеупора.

Выводы. В заключении следует отметить, что на основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что разработка состава магнезиальных легковесных огнеупорных керамических материалов на основе отечественных серпентинитовых месторождений Республики Узбекистан является перспективным. Так как при этом решается поставленная задача Государственной Программой Локализации, которая приводит к импортозамещению таких видов привозных огнеупорных легковесных масс, изделий и материалов. Кроме того, использование отходов различных производств Республики Узбекистан, в частности отходов нефтеперерабатывающей отрасли (конечный остаток перегонки углеводородного сырья) – нефтяного шлама для разработки состава магнезиального огнеупорного легковесного материала на основе серпентинита Арватенского месторождения в качестве порообразующего выгорающего компонента является весьма перспективным.

Таким образом, результаты данного исследования могут, служат для решения экономической и экологической проблемы.

Список литературы

1. Хамидов Р.А., Панченкова Л.А. Ресурсы магнезиального огнеупорного сырья Узбекистана. Geologiya va mineral resurslar. Tashkent: FAN-2000.-№3.- С.25-27.

2. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. М.: -Металлургия. - 1971. – 208 с.
3. Инамури Я. Огнеупоры и их применение. -М.: -Металлургия.- 1984.- 446 с.
4. ASTM – X-Ray Powder Diffraction Data File American Society for Testing and Materials., Philadelphia, Pa, 1967
5. Радченко С.Л., Дятлова Е.М., Колонтаева Т.В., Бирюк В.А. Особенности формирования пористых структур керамических материалов с различными выгорающими компонентами. Весты Нац.АН Белоруссии, сер.химич.наук. -2003.-№1.-С.107-110.
6. Михеев В.А., Абдрахимов В.З. Влияние нефтяных отходов на структуру пористости теплоизоляционного материала. Огнеупоры и техническая керамика.М: - 2011.-№ 7/8.- С.51-59.

References (transliterated)

1. Hamidov R.A., Panchenkova L.A. *The Facility magnezium refractory cheese Uzbekistan.* Geology and minerals resource. Tashkent: FAN-2000.- 3.- P.25-27.
2. Guzman I.YA. *High refractors porosity ceramics.* Moscow:- Metallurgiya. - 1971. - 208 p.
3. Inamuri YA. *Refractory and their primenie.* -Moscow:- Metallurgiya.- 1984.- 446 p.
4. ASTM - *X-Ray Powder Diffraction Data File* American Society for Testing and Materials., Philadelphia, Pa, 1967
5. Radchenko S.L., Dyatlova E.M., Kolontaeva T.V., Loner V.A. *The Particularities of the shaping porosity structures ceramic material with different combustion component.* Vescy Nac.AN Belorussia, ser.himich.nauk. -2003.- 1.-P.107-110.
6. Miheev V.A., Abdrahimov V.Z. *The Influence oil departure on structure of porosity heat insulation material.* Ogneupory and technical ceramics. Moscow: - 2011.- 7/8.- P.51-59.

Поступила (received) 06.07.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Дослідження кристалізаційної здатності лейцитвмісних скломатеріалів на основі вітчизняної польвошпатової сировини / О. І. Фесенко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 81-86. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Легковесный огнеупорный керамический материал с использованием нефтяного шлама/ З.Р.Кадырова, С.С.Таиров, А.А.Эминов, Х.Л.Усманов, Ал.А.Эминов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 81-86. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

The Lightweight refractory ceramic material with use oil slime / Z.R.Kadyrova, S.S.Tairov, A.A. Eminov, H.L.Usmanov, Al.A. The Lightweight refractory ceramic material with use oil slime. // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.81-86. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Кадырова Зулайхо Раїмовна – Інститут загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, зав.лаб.Хімії силікатів, д.х.н., проф. тел. : (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru, моб. (99890) 935-51-92.

Кадырова Зулайхо Раїмовна – Інститут общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, зав.лаб.Химии силикатов, д.х.н., проф. тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru, моб.(99890) 935-51-92.

Kadyrova Zulayho – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, head of the laboratory of silicate Chemistry, doctor of chemical science, prof. tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru, моб.(99890) 935-51-92

Таїров Саїдамір Саїдмаліковіч - Інститут загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, молодший науковий співробітник лаб.Хімії силікатів. тел. : (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.

Таиров Садамир Саидмаликович – Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, младший научный сотрудник лаб.Химии силикатов. тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru

Tairov Saidamir – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, younger scientific employee of the laboratory of silicate Chemistry. tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.

Еминов Азизжон Аишрапович – Институт загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, докторант лаб Хімії силікатів тел .: (99871) 262-82-90; e-mail: aziz.eminov.85@mail.ru, моб. (99894) 664-41-61.

Эминов Азизжон Аишрапович - Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, докторант лаб Химии силикатов тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: aziz.eminov.85@mail.ru, моб.(99894) 664-41-61.

Eminov Azizjon – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, doktorant of the laboratory of silicate Chemistry/ tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: aziz.eminov.85@mail.ru, моб.(99894) 664-41-61.

Усманов Хикматулло Лутпуллаевич - Институт загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, к.т.н., старший науковий співробітник лаб. Хімії силікатів тел .: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru., моб. (99890) 357-88-94.

Усманов Хикматулла Лутпуллаевич – Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, к.т.н., старший научный сотрудник лаб. Химии силикатов тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru., моб.(99890) 357-88-94.

Usmanov Hikmatulla – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, doctor of technical science, senior scientific employee of the laboratory of silicate Chemistry. tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru. моб.(99890) 357-88-94.

Еминов Афзал Аишрапович – Институт загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, молодший науковий співробітник лаб Хімії силікатів тел .: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.

Эминов Афзал Аишрапович – Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, младший научный сотрудник лаб Химии силикатов тел.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.

Eminov Afzal – Institute general and inorganic chemistry of Academies of the sciences of the Republic Uzbekistan, younger scientific employee of the laboratory of silicate Chemistry. tel.: (99871) 262-82-90; e-mail: kad.zulayho@mail.ru.