

Д. х. н. **З. Р. Кадырова**¹ (✉), **Р. Х. Пирматов**², **А. А. Эминов**¹

¹ *Институт общей и неорганической химии Академии наук РУз, г. Ташкент, Республика Узбекистан*

² *АО «Узметкомбинат», г. Бекабад, Республика Узбекистан*

УДК 666.3.022:666.762.1(575.1)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ УЗБЕКИСТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований перспективных сырьевых ресурсов Узбекистана, в частности обогащенных каолинов, бокситоподобной породы, а также высокоглиноземистых отходов газоперерабатывающей промышленности, для получения высокоглиноземистых заполнителей. Установлено, что эти сырьевые ресурсы по своим физико-химическим показателям отвечают требованиям, предъявляемым к огнеупорным материалам, применяемым в металлургических агрегатах.

Ключевые слова: *огнеупорные композиции, обогащенный каолин, бокситоподобная порода, отходы газоперерабатывающей промышленности, огнеупорные заполнители.*

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в кислородсодержащих средах в ряде отраслей, в том числе в металлургии, широко применяются высокоглиноземистые материалы, обладающие высокими огнеупорностью и коррозионной стойкостью. Для производства этих материалов используются в основном природные сырьевые породы, состоящие главным образом из минералов глинозема: бокситы, бокситоподобные породы, аргиллиты, огнеупорные глины и каолины, а также искусственно полученный минерал — глинозем и другие оксидные материалы [1–5].

В настоящей статье приведены результаты исследований физико-химических и технологических характеристик исходных сырьевых материалов, а также разработка на их основе оптимальных составов высокоглиноземистых материалов с использованием природных минеральных ресурсов и глиноземсодержащих отходов нефтеперерабатывающих отраслей Республики Узбекистан.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырьевых компонентов для изготовления огнеупорной композиции использованы алюмосиликатные сырьевые материалы, в частности обогащенные каолины марок АКФ-78 и АКС-30 Ангренского месторождения Ташкентской обл. и бокситоподобная порода Шерабад-

ского месторождения Сурхандарьинской обл., а также отработанный катализатор (глиноземсодержащий отход) Мубарекского газоперерабатывающего завода (МГПЗ) и Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК) Кашкадарьинской обл. (табл. 1) [6–9]. Вещественный и фазовый составы используемых сырьевых компонентов и физико-химические характеристики опытных образцов изучали с применением химического и рентгенофазового анализов, а также традиционных методов исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время предприятие «Ангрен-каолин», занимающееся обогащением первичных каолинов Ангренского каолино-буроугольного месторождения, выпускает три марки обогащенных каолинов (АКФ-78, АКС-30, АКТ-10). Наилучшими качественными показателями характеризуется обогащенный каолин АКФ-78, отличающийся средним содержанием Al_2O_3 32–35 мас. %, содержанием Fe_2O_3 менее 1,0 мас. %, удовлетворительными формовочными свойствами: пластичностью, связующей способностью и др. Каолин марки АКС-30 в среднем содержит до 25–30 мас. % Al_2O_3 . Присутствие остаточного дисперсного кварцевого песка отрицательно отражается на керамико-технологических свойствах каолина (пластичности, связующей способности и др.). Сопоставление химического состава [10, 11] проб обогащенных каолинов АКФ-78 и АКС-30 указывает на предпочтительность использования каолина АКФ-78 для получения высокоглиноземистых масс. Каолин марки АКТ-10 является дисперсным заполнителем, представленным в



З. Р. Кадырова

E-mail: kad.zulayho@mail.ru

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов

Компонент	Содержание, %, на воздушно-сухое вещество															$\Delta m_{\text{прк}}, \%$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ	в том числе		TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ	H ₂ O	CO ₂	
				Fe ₂ O ₃	FeO											
Каолин:																
АКС-30	58,51	27,00	0,72	0,72	<0,25	0,52	<0,30	0,01	1,12	0,50	0,15	0,07	1,28	0,80	0,55	11,62
АКФ-78	50,34	32,75	1,11	1,11	<0,25	0,56	<0,30	0,01	1,00	0,05	0,33	0,06	0,30	1,04	0,55	12,84
Бокситоподобная порода:																
I	46,71	35,12	2,15	1,67	0,43	1,06	<0,30	<0,01	<0,30	0,20	8,64	0,10	<0,10	0,90	<0,20	6,08
II	54,00	25,04	0,62	0,01	0,55	1,12	1,60	0,01	1,12	0,17	1,41	0,09	<0,10	1,84	0,30	14,81
Высокоглиноземистый отход:																
Мубарекского ГПЗ	1,33	90,55	0,20	–	<0,20	0,22	0,80	<0,01	<0,30	0,06	0,38	<0,01	<0,10	3,39	0,20	6,16
Шуртанского ГХК	6,00	85,28	1,60	–	<0,25	0,85	2,72	0,02	1,23	0,60	0,17	0,01	<0,10	1,06	0,20	1,42

основной массе частицами кварцевого песка с незначительной примесью остаточного каолинита, и поэтому его применение в производстве высокоглиноземистых огнеупоров не предполагается.

В составе огнеупорной шихты кроме обогащенных каолинов были использованы бокситоподобная порода Шерабадского месторождения, которая содержит более 30 мас. % Al₂O₃ и, таким образом, относится к группе основного алюмосиликатного глинистого сырья, выгодно отличающегося невысоким содержанием оксидов железа — менее 1,0 мас. %.

Для увеличения содержания глинозема в алюмосиликатной массе перспективно вовлечение в производство глиноземсодержащих отходов — отработанных катализаторов газоперерабатывающих предприятий, которые после прокаливания превращаются в особо чистый оксид алюминия — аналог технического глинозема. Этот продукт пригоден для производства корундовых, корундо-муллитовых, муллитовых и муллитокремнеземистых огнеупоров. Ежегодный объем этих отходов, направляемых в отвалы, составляет сотни тонн. Содержание Al₂O₃ в этом продукте составляет 82–90 мас. %, а после его прокаливания при 1300 °С

не менее 95 мас. %, а в некоторых случаях достигает 97,0–97,5 мас. %. Продукт прокаливания при 1300 °С представляет собой высокотемпературную форму оксида алюминия — α-корунд, т. е. готовый синтетический сырьевой компонент, пригодный для использования в производстве разных видов высокоглиноземистых огнеупоров.

Следует отметить, что спекание огнеупорных шихт с высокоглиноземистыми компонентами, в частности гидратами глинозема или техническим глиноземом, сопровождается небольшой усадкой при их обжиге, что позволяет в некоторых случаях обходиться без стадии предварительного высокотемпературного синтеза муллита [12, 13]. Методом спекания были исследованы две серии опытных композиций для получения высокоглиноземистых зернистых заполнителей огнеупорных масс. В первой серии образцы получены спеканием проб обогащенных каолинов и высокоглиноземистых отходов газоочистки, во второй — пробы бокситоподобной породы и высокоглиноземистых отходов. Состав опытных шихт для разработки состава спеченных зернистых заполнителей огнеупорных масс приведен в табл. 2.

Таблица 2. Состав опытных шихт для зернистых заполнителей огнеупорных масс, мас. %

Номер пробы	Каолин		Бокситоподобная порода		Высокоглиноземистые отходы	
	АКС-30	АКФ-78	I	II	МГПЗ	ШГХК
1	30,0	–	–	–	70,0	–
2	25,0	–	–	–	75,0	–
3	–	30,0	–	–	70,0	–
4	–	35,0	–	–	65,0	–
5	–	10,0	–	–	90,0	–
6	–	–	30,0	–	70,0	–
7	–	–	35,0	–	65,0	–
8	–	–	–	30,0	70,0	–
9	–	–	–	25,0	75,0	–
10	–	–	–	–	100,0	–
11	–	–	–	–	–	100,0
12	–	10,0	–	–	–	90,0
13	–	40,0	–	–	–	60,0
14	–	50,0	–	–	–	50,0
15	–	–	–	40,0	–	60,0
16	–	–	–	50,0	–	50,0

Известно, что в арматурном слое бетона промежуточного ковша МНЛЗ количество высокоглиноземистого заполнителя должно составлять 70–80 мас. %, валовое содержание Al_2O_3 в бетоне 60–65 мас. %; при этом в качестве связующей добавки применяют компонент с более низким содержанием глинозема. С учетом этого были составлены опытные шихты с расчетным содержанием Al_2O_3 (на прокаленное вещество) не менее 75 %. При этом следует отметить, что в торкрет-массе для рабочего слоя футеровки металлургических агрегатов валовое содержание Al_2O_3 должно быть не ниже 85 мас. %. Поскольку задача заключалась в разработке составов высокоогнеупорных плотноспеченных заполнителей с повышенным содержанием глинозема и минимальным количеством оксидов-плавней, исследовали возможность получения корундомуллитовых заполнителей путем высокотемпературного обжига самих высокоглиноземистых отходов МГПЗ и ШГХК, в том числе с обогащенным каолином марки АКФ-78.

Повышенное содержание оксидов-плавней в пробах высокоглиноземистых отходов ШГХК и шерабадской бокситоподобной породы ограничивает возможность их использования для получения заполнителей бетонов и торкрет-масс. Путем их спекания с высокоглиноземистыми отходами ШГХК были синтезированы образцы муллитового и муллитокремнеземистого составов, которые могут представлять практический интерес.

Для составления шихт огнеупорных композиций пробы гранулированных сырьевых компонентов предварительно мололи в лабораторной уралитовой шаровой мельнице, кусковые пробы бокситоподобной породы подвергали первичному дроблению, а затем помолу в шаровой мельнице. Шихты подвергали мокрому помолу до получения частиц размерами ме-

нее 0,063 мм, после чего обезвоживались на тканевом фильтре до влажности 18–22 %, при которой в металлической форме формовали брикеты в виде кубиков с ребром 30 мм. Затем после сушки брикеты обжигали в лабораторной силитовой печи со средней скоростью нагрева 10–12 °С/мин до температуры выдержки 1500 °С. Длительность изотермической выдержки 5 ч. Обожженные образцы в целом характеризовались плотной твердой текстурой, свидетельствовавшей о хорошем спекании; исключение составляла проба МГПЗ, брикеты которого имели неплотную структуру.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав синтезированных образцов представлен муллитом и корундом (пробы № 1–11), а образцов домуллитовых составов с преобладанием муллита, кварца и корунда (пробы № 12–16). Результаты определения физико-химических показателей образцов высокоглиноземистых заполнителей для огнеупорных масс приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, физико-химические характеристики ряда муллитокорундовых образцов находятся на уровне промышленных высокоглиноземистых заполнителей разного назначения, в том числе для бетонов арматурного слоя наливной футеровки металлургических ковшей. Следовательно, невысокие показатели кажущейся плотности при высоких водопоглощении и открытой пористости опытных заполнителей образцов (№ 10 и 11) с повышенным содержанием глинозема (86,5–96,3 мас. %) указывают на необходимость достижения существенно более высоких температур их спекания. При этом следует отметить, что образцы домуллитовых составов № 13–16 (59,3–68,4 мас. % Al_2O_3) характеризуются хорошей спекаемостью и по своим физико-химическим показателям могут быть рекомендованы в качестве высокоглиноземистых материалов.

Таблица 3. Физико-химические показатели опытных образцов высокоглиноземистых зернистых заполнителей

Номер состава	Содержание, мас. %			Истинная плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ				
1	20,56	76,48	0,39	2,87	5,16	2,21	21,6
2	17,38	79,81	0,36	2,93	5,27	2,29	20,8
3	18,38	78,77	0,53	3,03	3,14	2,47	18,4
4	21,21	75,85	0,59	3,01	3,08	2,44	17,9
5	6,68	90,91	0,31	3,16	14,37	2,27	28,4
6	15,47	78,33	0,82	2,94	4,51	2,37	21,7
7	17,81	75,34	0,92	2,92	4,73	2,33	20,4
8	19,19	76,26	0,37	2,95	3,72	2,26	19,6
9	16,90	79,62	0,34	2,97	3,89	2,34	18,7
10	1,42	96,37	0,21	3,28	25,69	2,16	36,2
11	6,09	86,51	1,62	3,07	15,03	2,36	29,8
12	10,71	82,15	1,59	2,89	14,47	2,30	27,3
13	25,29	68,47	1,49	2,66	4,18	2,36	19,3
14	30,38	63,65	1,47	2,59	4,07	2,31	17,8
15	27,02	65,61	1,30	2,84	4,52	2,41	18,3
16	33,35	59,34	1,19	2,77	4,48	2,22	17,4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного исследования образцов на основе местных сырьевых ресурсов, в частности обогащенных каолинов, бокситоподобной породы и высокоглиноземистых отходов газоперерабатывающей промышленности, установлено, что на их основе можно получить высокоглиноземистые заполнители для огнеупорных материалов, в частности для промежуточных ковшей МНЛЗ. Материалы по физико-химическим показателям отвечают предъявляемым требованиям к высокоглиноземистым, муллитовым и муллитокорундовым огнеупорам.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Смирнов, А. Н.** Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов и изделий в условиях трансформации требований металлургов к огнеупорной продукции: сб. науч. тр. Т. 1 / А. Н. Смирнов; под ред. проф. А. Н. Смирнова. — Донецк: Ноулидж, 2013. — С. 5–15.
3. **Yan, W.** Lightweight corundum-mullite refractories: II, Effects of porous aggregates on the slag resistances of corundum-mullite refractories / W. Yan, Q. Chen, X. Lin [et al.] // J. Ceram. Proc. Res. — 2016. — Vol. 17, № 4. — P. 313–317.
4. **Бааске, А.** Огнеупорные материалы: разработки, тенденции, доступность / А. Бааске, Д. Дюберс, Р. Фандрих [и др.] // Черные металлы. — 2011. — № 9. — С. 32–39.
5. Химическая технология керамики и огнеупоров; под ред. И. Я. Гузмана. — М.: РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с.
6. **Eminov, A. M.** Kaolin «Alliance» — new ceramic raw material. I. Investigation of chemical-mineralogical composition / A. M.

Eminov, Z. R. Kadyrova, O. S. Sarkisyan, M. I. Hujamberdiev // DVS. — 2004. — № 11. — P. 72–75.

7. **Eminov, A. M.** Kaolin «Alliance» — new ceramic raw material. II. Opportunities of enrichment kaolin «Alliance» / A. M. Eminov, Z. R. Kadyrova, O. S. Sarkisyan, M. I. Hujamberdiev // DVS. — 2004. — № 12. — P. 38–43.

8. **Хамидов, Р. А.** Определение направлений геологоразведочных и научно-исследовательских работ на алюмосиликатное, кремнеземистое и углеродистое огнеупорное сырье с учетом потребности промышленности и имеющихся геологических предпосылок / Р. А. Хамидов, В. В. Вывроец, В. Н. Шевченко. — Ташкент: Фонды ИМР, 2002. — 650 с.

9. **Кадырова, З. Р.** Исследование сырьевых ресурсов и отходов промышленности Узбекистана для производства огнеупорных материалов / З. Р. Кадырова, В. А. Бугаенко, А. А. Эминов, Б. Т. Сабилов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4. — С. 64–67.

10. **Кадырова, З. Р.** Оптимизация шихтовых составов огнеупорных материалов с использованием муллитовой связки / З. Р. Кадырова, Р. Х. Пирматов, А. А. Эминов, Х. Л. Усманов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2017. — № 6. — С. 23–29.

11. **Eminov, A. A.** Development of composition of dinas refractory mass based on local resources of Uzbekistan / A. A. Eminov, Z. Kadyrova, R. I. Abdullaeva // J. Chem. Technol. Metall. — 2017. — Vol. 52, № 1. — P. 93–97.

12. **Osarenmwinda, J. O.** Performance evaluation of refractory bricks produced from locally sourced clay materials / J. O. Osarenmwinda, P. Chukwuemeka // J. Appl. Sci. Environ. Manage. — 2014. — Vol. 18, № 2. — P. 151–157.

13. **Nwoye, C. I.** Model for periodic analysis of the quantity of water evaporated during thermo-processing of clay designated for production of oven refractory / C. I. Nwoye, B. C. Chukwudi, P. C. Agu, C. C. Ugwuegbu // J. Miner. Mat. Charact. Eng. — 2015. — № 1. — P. 321–325. ■

Получено 05.03.19

© З. Р. Кадырова, Р. Х. Пирматов, А. А. Эминов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2019

Refractories for the Future:
Collaboration among Customers, Manufactures and
Academia in Pursuit of Further High-Temperature Technology

Дата 13–16 октября 2019 г.

Место Pacifico Yokohama
г. Йокогама, Япония

<http://unitecr2019.org/index.html>

