

УДК 628.4.038:666.762.2.043.2

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКОВЕСНОГО ОГНЕУПОРА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И НЕФТЕДОБЫЧИ

Результаты проведенных исследований показали, что на основе отходов производства (глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд — отхода цветной металлургии и бурового шлама — отхода нефтедобычи) без применения традиционных природных материалов можно получить высококачественные легковесные огнеупоры.

Ключевые слова: легковесные огнеупоры, отходы производства, глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), буровой шлам (БШ).

ВВЕДЕНИЕ

Четкой классификации легковесных огнеупоров, отражающей их основные свойства и охватывающей все многообразие этих материалов, пока нет. Стандарт распространяется только на шамотные, полукислые каолиновые, высокоглиноземистые и диасовые легковесные огнеупоры. Легковесные изделия выпускают кажущейся плотностью от 0,4 до 1,4 г/см³. Недостатком их классификации является также то, что она не охватывает все виды пористых материалов, производимых и используемых в настоящее время для огнеупорной теплоизоляции. Строго говоря, не все легковесные огнеупорные материалы можно отнести к классу теплоизоляционных.

Следует отметить также, что не все материалы, входящие в группу теплоизоляционных, являются огнеупорными. Часть из них было бы правильнее назвать высокотемпературостойкими теплоизоляционными материалами. Однако если они применяются в тех же областях, что и традиционные огнеупорные материалы, то их целесообразно рассматривать совместно с группой огнеупоров.

Способ формирования пористой структуры огнеупоров

В производстве огнеупорных и особенно высокоогнеупорных пористых материалов используют преимущественно два способа формирования пористой структуры: способ выгорающих добавок и пенный. В последнее время начал

применяться способ волокнообразования за счет совершенствования получения расплавов из тугоплавкого сырья и волокон из различных расплавов. Выбор способа порообразования зависит от того, материал какой структуры и пористости необходимо получить.

Способ выгорающих добавок является самым старым способом получения пористой керамики. Преимущество этого способа — его простота. С его применением получают материалы пористостью до 50–60 %. В качестве выгорающих добавок могут быть использованы любые твердые горючие материалы: древесные опилки, различные виды каменного угля, продукты коксования, смолы, сланцы и др. Наиболее широко в качестве выгорающих добавок используют древесные опилки (предпочтительнее от поперечной распиловки твердых пород древесины), содержание которых в формочной массе не должно превышать 30 %, иначе масса теряет связность. Недостаток опилок как выгорающей добавки — их гигроскопичность: они сильно впитывают воду и набухают. Кроме того, опилки, как правило, имеют неоднородный состав (по плотности, влажности, размеру частиц) даже в пределах одной и той же партии древесины, что сказывается на качестве готовых изделий. Выбор вида выгорающей добавки зависит от способа формования получаемых изделий.

Цель работы — получение легковесного огнеупора на основе отходов цветной металлургии (глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) в качестве глинистой связующей) и нефтедобычи (бурового шлама (БШ) в качестве отошителя и выгорающей добавки) без применения традиционных природных материалов.



В. З. Абдрахимов
E-mail: 3375892@mail.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы

Глинистый компонент. В настоящей работе в качестве глинистой составляющей для получения легковесных огнеупоров использовали ГЦИ, ее оксидный и поэлементный химические составы представлены в табл. 1, 2 [1–5]. Минеральный состав ГЦИ представлен следующими основными минералами, мас. %: каолинит 43–48, гидрослюда + монтмориллонит 8–12, кварц 13–16, полево-шпат 18–20, кальцит 2, циркон 2, ильменит 3, оксиды железа 3. Содержание органических примесей 0,80–0,98 мас. %, фракционный состав приведен в табл. 3, технологические показатели указаны в табл. 4.

Отощитель и выгорающая добавка. В качестве отощителя и выгорающей добавки использовали БШ [6–9]. Пластичные глинистые материалы (пластичность ГЦИ 22–25) редко применяются в чистом виде (без специальных добавок), так как в процессе сушки и обжига они дают большую усадку, сопровождающуюся короблением и растрескиванием, что сильно затрудняет изготовление изделий правильной формы и точных размеров. Для уменьшения усадки керамических масс при сушке и обжиге и увеличения скорости обжига в их состав вводят отощающие материалы. Их делят на естественные (кварцевый песок) и искусственные (шамот). Кроме того, отощители формируют структуру материала при обжиге.

БШ представляет собой часть взвеси, которая улавливается шламовой трубой при колонковом бурении. Колонковое бурение — вид быстровращательного бурения, при котором разрушение породы происходит по кольцу, а не по всей площади забоя. Если при разведочном бурении наблюдается истирание рудных минералов, то БШ обогащается ценными компонентами руды; поэтому следует проводить опробование и анализ БШ для уточнения результатов опробования скважины по керну [10, 11]. Химический и фракционный составы БШ представлены в

табл. 1–3, технологические показатели указаны в табл. 4.

Твердые частицы БШ обладают значительной адгезией к нефтепродуктам, а из-за неправильной формы получившиеся образования твердые частицы-нефтепродукты устойчивы и практически неразделимы на составляющие механическими способами. В ходе эволюции образования твердые частицы — нефтепродукты слипаются в более крупные ввиду хорошей когезии, а также под действием сил тяжести уплотняются, переходя из гелеобразного состояния в вязкопластичную массу. Процесс занимает продолжительный период, поэтому вода из придонных участков имеет черный цвет. Результаты рентгенофазового анализа показали, что БШ состоит преимущественно из кварцевого песка, минералов, входящих в состав глины, карбоната кальция, а также незначительного количества полевого шпата, гематита и прочих минералов (рис. 1).

Таблица 1. Химический состав отходов производства, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Δm _{прк}
ГЦИ	58–59	21–22	6–7	1–2	1,0–1,5	1,5–2,0	7–8
БШ	26–28	4–5	5–6	28–30	1–2	0,5–1,0	33–35

Таблица 2. Поэлементный состав отходов производства, %

Компонент	C	O	Na	Mg	Al + Ti	Si	S	K	Ca	Fe
ГЦИ	2,18	51,26	0,26	0,54	15,45	24,80	0,32	0,12	0,20	4,87
БШ	17,08	37,92	0,94	0,83	6,18	10,38	1,87	0,92	19,08	4,08

Таблица 3. Фракционный состав отходов производства

Компонент	Содержание, %, фракции, мм				
	>0,063	0,063–0,010	0,010–0,005	0,005–0,001	<0,0001
ГЦИ	0,8	8,1	12,1	21,0	58,0
БШ	12,1	12,8	15,1	21,3	38,7

Таблица 4. Технологические показатели отходов производства

Компонент	Теплотворная способность, ккал/кг	Температура, °C		
		начала деформации	размягчения	жидкоплавкого состояния
ГЦИ	780	1450	1500	1550
БШ	3500	2100	1260	1290

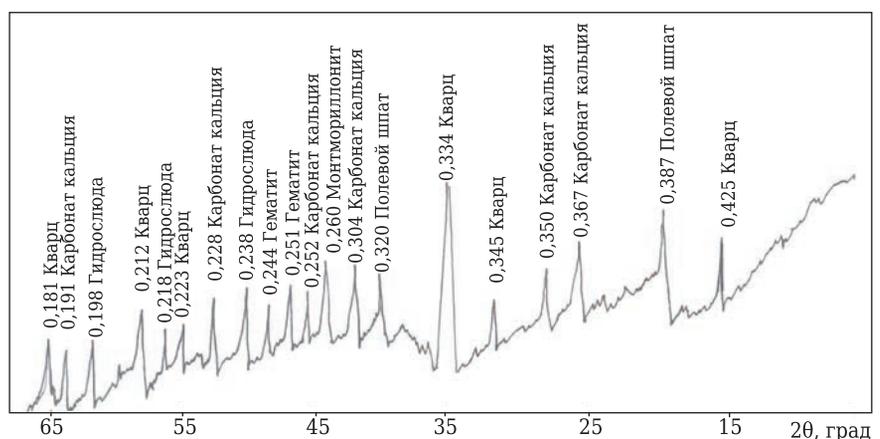


Рис. 1. Рентгенограмма БШ

Результаты исследований

Керамическую массу влажностью 18–22 %, предварительно пропущенную через сито № 01, готовили в лабораторных условиях пластическим способом. Из массы формовали изделия размерами 250×120×65 мм, сушили их до остаточной влажности не более 5 % и обжигали при 1000 °С. В табл. 5 приведены составы керамических масс, в табл. 6 — физико-механические свойства композиционных теплоизоляционных материалов.

Легковесный (теплоизоляционный) строительный кирпич подразделяют в зависимости от плотности на три класса: класс А плотностью от 700 до 1000 кг/м³, Б — от 1000 до 1300 кг/м³, В — от 1300 до 1450 кг/м³. Как видно из табл. 6, изделия составов 2 и 3 относятся к классу Б, состава 1 — к классу В. Согласно требованиям ГОСТ 530 «Кирпич и камень керамические. Общие условия», теплотехнические характеристики изделий оцениваются по теплопроводности (в сухом состоянии) λ, Вт/(м·°С): до 0,20 — группа высокой эффективности, от 0,20 до 0,24 — повышенной эффективности, от 0,24 до 0,36 — эффективные, от 0,36 до 0,46 — условно-эффективные, выше 0,46 — малоэффективные (обычные). Как видно из табл. 6, полученные легковесные изделия относятся к разным группам: изделия состава 3 по теплотехническим характеристикам относятся к группе высокой эффективности, состава 2 — к группе повышенной эффективности, состава 1 — к группе условно-эффективных. Теплофизические свойства этих огнеупорных материалов определяются в основном их теплопроводностью, которая является функцией плотности и объемной теплоемкости. Объемная теплоемкость материала снижается с уменьшением его плотности, она характеризует способность кладки поглощать тепло.

Теплопроводность легковесных изделий является основным показателем. Перенос тепловой энергии структурными частицами вещества

(молекулами, атомами, ионами) в процессе их теплового движения [12–14] может происходить в любых телах с неоднородным распределением температур, но механизм переноса теплоты будет зависеть от агрегатного состояния вещества. Явление теплопроводности заключается в том, что кинетическая энергия атомов и молекул, которая определяет температуру тела, передается другому телу при их взаимодействии или передается из более нагретых областей тела к менее нагретым [12–14]. Иногда теплопроводностью называется также количественная оценка способности конкретного вещества проводить тепло.

В установившемся режиме плотность потока энергии, передающейся посредством теплопроводности, пропорциональна градиенту температуры (закон Фурье):

$$\vec{q} = -\kappa \text{grad}(T),$$

где \vec{q} — вектор плотности теплового потока — количество энергии, проходящей в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной каждой оси; κ — теплопроводность; T — температура. Минус в правой части выражения показывает, что тепловой поток направлен противоположно вектору $\text{grad } T$ (т. е. в сторону скорейшего убывания температуры). В интегральной форме это выражение запишется так (если речь идет о стационарном потоке тепла от одной грани параллелепипеда к другой):

$$P = -\kappa \frac{S \Delta T}{l},$$

где P — полная мощность тепловых потерь; S — площадь сечения параллелепипеда; ΔT — перепад температур граней; l — длина параллелепипеда (расстояние между гранями).

Связь теплопроводности K с удельной электрической проводимостью σ в металлах устанавливает закон Видемана – Франца:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T,$$

где k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона.

Определение теплопроводности трех проб керамического изделия (см. табл. 5, 6) проводили на измерителе теплопроводности ИТП-МГ 4 «250» [15]. Прибор обеспечивает определение теплопроводности в диапазоне 0,02–1,50 Вт/(м·К); погрешность измерения ±5 %. Принцип работы прибора заключается в создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно к его лицевым граням, а также в измерении толщины образца, плотности теплового потока и температуры противоположных лицевых граней. Общий вид прибора показан на рис. 2.

Таблица 5. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
ГЦИ	80	70	60
БШ	30	40	50

Таблица 6. Физико-механические показатели легковесного изделия

Показатели	Изделие состава		
	1	2	3
Плотность, кг/м ³	1450	1280	1170
Морозостойкость, циклы	25	22	18
Предел прочности при сжатии, МПа	12,4	11,2	9,8
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,470	0,208	0,195
Температура жидкоплавкого состояния, °С	1380	1320	1300

Образцы для испытаний изготавливали в виде прямоугольного параллелепипеда, наибольшие (лицевые) грани которого имели форму квадрата со стороной 250 мм. Температура обжига образцов 1000 °С. Длину и ширину образца измеряли линейкой с погрешностью не более 0,5 мм, толщина H образца от 5 до 50 мм. Толщину образца H и разницу температур между нагревателем и холодильником ΔT необходимо выбирать в соответствии с рекомендациями, приведенными в работе [15], в зависимости от прогнозируемой теплопроводности материала. Грани образца, контактирующие с рабочими поверхностями плит прибора, должны быть плоскими и параллельными. Отклонение лицевых граней жесткого образца от параллельности не должно быть более 0,5 мм.

Толщину образца измеряли штангенциркулем с погрешностью не более 0,1 мм в четырех углах на расстоянии 50 мм от вершины угла и в середине каждой стороны. За толщину образца принимали среднеарифметическое значение результатов всех измерений. Вычисление теплопроводности λ , Вт/(м·°С), и термического сопротивления R , (м²·°С)/Вт, проводили с применением вычислительного устройства прибора по формулам

$$\lambda = \frac{Hq}{T_n - T_x},$$

$$R = \frac{T_n - T_x}{q} - 2R_k,$$

где R_k — термическое сопротивление между лицевой гранью образца и рабочей поверхностью плиты прибора (учитывается при калибровке прибора по эталонным образцам); T_n и T_x — температура горячей и холодной лицевой грани образца; q — плотность образца.

Результаты приведены в табл. 6. За счет повышенных теплотворной способности (3500 ккал/кг, см. табл. 4) и $\Delta m_{\text{прк}}$ (см. табл. 1) БШ, а также содержание в нем углерода (см. табл. 2) в керамическом материале создается пористость и получается пористый легковесный материал низкой плотности. Из-за повышенного содержа-

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве кислотоупоров / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 40–43.
2. **Абдрахимов, В. З.** Ecological and practical aspects of the use of high-alumina petrochemical waste products in the production of acid-resistant materials / V. Z. Abdrakhimov // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 52–55.
3. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры — 2013. — № 1. — С. 13–23.



Рис. 2. Измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4 «250»

ния в отходах CaO (см. табл. 1 и 2) используемые сырьевые материалы будут способствовать спеканию керамики. Известно, что CaO несмотря на высокую температуру плавления для глино-содержащих масс является сильным плавнем вследствие образования с Al_2O_3 и SiO_2 сравнительно легкоплавких соединений [16].

Существенный недостаток способа выгорающих добавок — невозможность получения изделий пористостью более 60 %. Это объясняется в основном неправильной формой частиц выгорающей добавки. Поры в материале, оставшиеся после выгорания частиц, повторяют их конфигурацию. Поэтому характер пористости материалов весьма хаотичен: стенки пор имеют неодинаковую толщину, а сами поры самую разнообразную форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что использование отходов производства — глинистой части хвостов цирконийменитовых руд и бурового шлама для изготовления легковесных огнеупоров позволяет получить продукцию с высокими показателями. Выгорающие добавки в виде бурового шлама не только повышают пористость изделий, но и способствуют равномерному спеканию огнеупорного материала.

Abdrakhimov, V. Z. Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes / V. Z. Abdrakhimov // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 7–16.

3. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.

Abdrakhimov, V. Z. Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy, chemical, and petrochemical industry aluminum-containing waste / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 5–10.

4. **Абдрахимова, Е. С.** Экологические аспекты использования золы легкой фракции и отходов цветной металлургии в производстве кислотоупорного кирпича / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 5. — С. 41–44.

Abdrakhimova, E. S. Ecological aspects of the use of light ash fraction and nonferrous metallurgy waste in the production of acid-resistant brick / *E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 3. — P. 231–234.

5. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические методы исследования минерального состава и структуры пористости глинистой части хвостов гравитации цирконий-илменитовых руд / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 10–16.

Abdrakhimova, E. S. Physicochemical methods for studying the mineral composition and pore structure for the argillaceous part zircon-ilmene ore gravitation tailings / *E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 1–5.

6. **Абдрахимова, Е. С.** Инновационные направления по использованию бурового шлама в производстве пористого заполнителя / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Бурение и нефть — 2016. — № 11. — С. 54–58.

7. **Абдрахимова, Е. С.** Использование отходов от нефтедобычи и нефтехимии в производстве керамических материалов на основе межсланцевой глины без применения природных традиционных материалов / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев* // Бурение и нефть. — 2016. — № 6. — С. 49–55.

8. **Абдрахимов, В. З.** Использование отходов нефтедобычи в производстве жаростойких поризованных бетонов на основе фосфатного связующего / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Перспективные материалы. — 2017. — № 4. — С. 55–64.

9. **Абдрахимов, В. З.** Инновационные направления по использованию бурового шлама в производстве керамических материалов на основе межсланцевой глины — перспективное направление для «зеленой» экономики / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Экология и промышленность России. — 2017. — Т. 21, № 3. — С. 26–31.

10. **Абдрахимов, В. З.** Оценка экономической эффективности и современные приоритеты развития «зеленой» экономики при использовании отходов нефтедобычи в производстве теплоизоляционных материалов

/ *В. З. Абдрахимов, Д. А. Лобачев, Е. С. Абдрахимова* // Экологические системы и приборы. — 2016. — № 11. — С. 47–53.

11. **Лобачев, Д. А.** Использование отходов нефтедобычи и межсланцевой глины в производстве теплоизоляционных материалов — приоритетное направление для развития «зеленой» экономики / *Д. А. Лобачев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Изв. вузов. Строительство. — 2016. — № 3. — С. 32–36.

12. **Абдрахимов, В. З.** Исследование теплопроводности теплоизоляционных изделий на основе бейделлитовой глины и золошлакового материала / *В. З. Абдрахимов, В. А. Михеев, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 7. — С. 50–52.

Abdrakhimov, V. Z. Study of the thermal conductivity of heat insulation objects based on beidellite clay and ash material / *V. Z. Abdrakhimov, V. A. Mikheev, E. S. Abdrakhimova* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 285–287.

13. **Абдрахимов, В. З.** Экспериментальное исследование теплопроводности легковесного кирпича на основе бейделлитовой глины и горелых пород / *В. З. Абдрахимов, Е. А. Белякова, Д. Ю. Денисов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 11/12. — С. 49–52.

14. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование влияния содержания нефтяного шлама на теплопроводность легковесного кирпича / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Изв. вузов. Строительство. — 2016 — № 4. — С. 38–46.

15. Измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4 «250». Руководство по эксплуатации. — Челябинск : СКБ Стройприбор, 2008. — 29 с.

16. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние кальцийсодержащего шлама на фазовые превращения при обжиге кирпича / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Десятые академические чтения РААСН. Достижения, проблемы и перспективное развитие теории и практики строительного материаловедения, Казань – Пенза, 2006. — С. 92–94.

17. **Абдрахимов, В. З.** Влияние нефтяного кека на структуру пористости теплоизоляционного материала / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Изв. Самарского НЦ РАН. — 2011. — Т. 13, № 4. — С. 246–253. ■

Получено 06.12.17

© В. З. Абдрахимов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISMANAM г. Ченнаи, Индия
8–12 июля 2019 г.

<https://mme.iitm.ac.in/ismanam2019>

CHENNAI

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY MADRAS

IF Madras Ranks First in Engineering & Research in World Country