



Керамический композит матричной структуры с применением нефтешламов

К.М. Вдовин

Оренбургский государственный университет, Оренбург

Аннотация: Изучены особенности составов и свойств бурового шлама с месторождений Оренбургской области, возможность их применения в производстве керамических изделий по технологии предварительной грануляции исходного сырья и последующего прессования. Выявлена роль жидкого стекла в формировании гранул и свойств синтезированного камня.

Ключевые слова: буровой шлам, техногенное сырье, грануляция, прессование, керамический композит матричной структуры

Благодаря комплексу высоких физико – механических, теплофизических свойств, архитектурной выразительности и долговечности стеновая керамика на протяжении столетий и до настоящего времени занимает лидирующую позицию на строительном рынке.

Однако данные показатели керамические изделия приобретают только при использовании в производстве качественного сырья. Вместе с тем, в последние десятилетия в Оренбургской области наблюдается уменьшение промышленных запасов глин и суглинков, что обуславливает необходимость использовать новые виды сырья, в том числе и техногенные продукты промышленности.

На территории Оренбуржья располагаются месторождения нефти и газа, добыча которых приводит к образованию шламохранилищ. Поэтому особый интерес представляют шламы, образованные при бурении нефтяных и газовых скважин, как продукт параллельного накопления.

В многообразии промышленных отходов нефтяной промышленности буровой шлам это наиболее массовый техногенный продукт. Только за период 2014г. на территории области было накоплено свыше 6млн тонн бурового шлама и шлама нефтеочистки[1]. При этом нельзя не затронуть экологическую составляющую данной проблемы, так как буровой шлам

является опасным производственным отходом, Пкласса опасности, что негативно влияет на окружающую среду региона в целом[2].

Процесс утилизации шлама экономически не выгодный, в связи с чем, буровой шлам складывается на территории вблизи с буровой. Несмотря на существующие методики и технологии утилизации, не существует типового решения, которое позволило бы решить данную проблему[3,4].

При этом использование бурового шлама для получения строительной керамики с требуемыми эксплуатационными характеристиками может выступать как альтернатива к решению данного вопроса, при этом данное сырье будет в 2-3 раза дешевле природного, так как оно уже разработано и готово к использованию[5].

В работе исследована возможность применения техногенного сырья – бурового шлама с объектов ПАО «Оренбургнефть» и глина с карьера Бузулукского месторождения в производстве керамических изделий матричной структуры.

Минералогический состав бурового шлама по результатам лаборатории «Геологии и геофизики» СГАСУ сложный (табл. 1). Большой процент занимают частицы кальция в виде кальцита $\geq 17\%$, кварца, полевые шпаты. В меньшей степени присутствует доломит, барит, аргонит, магнезит, барит, гипс, гидрослюда и глинистые минералы в виде каолинита.

Таблица 1 – Минералогический состав нефтешламов

Наименование	Минеральный состав, содержание, % масс.				
	Кварц	Кальцит	Доломит	Полевой шпат	Гидрослюда
Буровой шлам месторождений ПАО «Оренбургнефть»	24,3	17,39	6,86	25,32	18,56

Как показали ранее проведенные эксперименты[6], буровой шлам является трудно спекаемым и непластичным материалом (табл. 2)

Таблица 2 – Химический состав проб минеральной части бурового шлама

Наименование	Химический состав, %								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	Al ₂ O ₃	п.п.п	Σ
Буровой шлам месторождений ПАО «Оренбургнефть»	23,84	10,8	21,28	2,28	1,81	10,83	3,72	29,24	100,08

При приготовлении смеси в качестве связующего применялось жидкое стекло по ГОСТ 13078-81, которое одновременно играет роль отвердителя на этапе сушки и плавня при обжиге [7].

В настоящее время в производстве керамического кирпича с использованием неспекаемого, непластичного сырья широко применяется метод полусухого прессования [8], разновидностью которого является способ получения керамического композита матричной структуры из гранулированных шихт [9].

В ходе проведения эксперимента сырьевые материалы в виде бурового шлама и глины проходили сушку и помол до класса -0,3 мм с дальнейшей грануляцией на турбопластовом смесителе – грануляторе ТС-020 ООО «Дзержинсктехномаш» до момента образования гранул размером 1-3мм. Опытное количество жидкого стекла вводилось в смесь при грануляции методом распыления.

Изменение размера частиц гранулята зависит от скорости вращения лапоток смесителя и количества натриевого жидкого стекла предварительно разведённого до плотности $1,4 \div 1,42 \text{ г/см}^3$. Параметры исходного сырья гранулята приведены в таблице 1, внешний вид представлен на рис. 1.

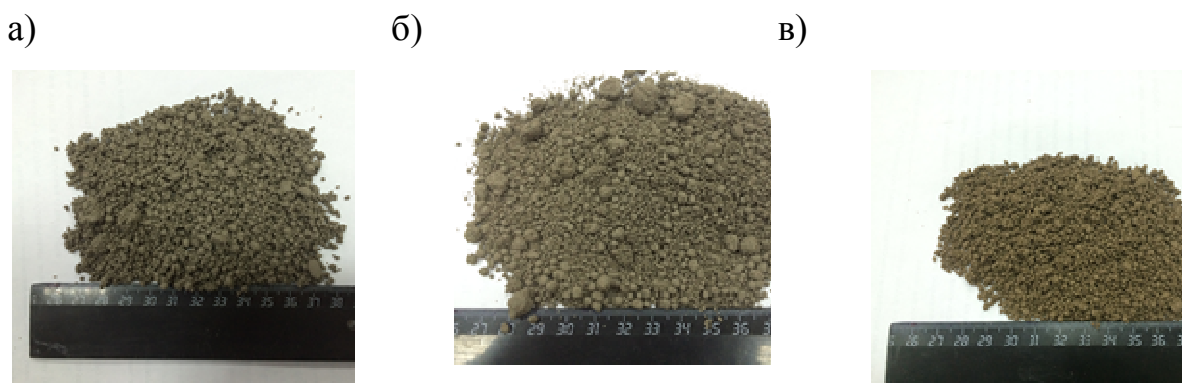


Рис. 1 – Внешний вид гранул бурового шлама при скорости вращения лопаток 150 рад/с и влажности массы
а - 18,28 %, б - 18,76 %, в - 18,22 %

Таблице №1

Параметры гранулята

№обр.	Состав шихты, % по массе	Масса загрузки, гр	Кол-во жидкого стекла, мл	Кол-во оборотов турболопасти, об/мин.	Влажность гранулята, %
1-1	Шлам 70 Глина 30	1000	170	1500	18,76
1-2					
1-3					
2-1	Шлам 30 Глина 70	1000	160	1500	18,22
2-2					
2-3					
3-1	Шлам 20 Глина 80	1000	160	1500	18,28
3-2					
3-3					
4-1	Глина 100	1000	140	1500	15,42
4-2					
4-3					

Полученные результаты указывает на то, что увеличение содержания в шихте шлама приводит к повышению расхода жидкого стекла, в тоже время влажность, внешний вид, форма полученных гранул при постоянной скорости вращения турболопастей практически одинаковы.

Из полученных пресс-гранул были отформованы образцы в виде цилиндров (по 3 образца для каждого состава) при давлении прессования 8 МПа (рис. 2).



Рис. 2 – Свежеотформованные образцы – сырец

Сушка производилась при температуре 100 °С до постоянной влажности в течение 7 часов с последующим обжигом в муфельной печи при температуре 1100 °С и выдержкой образцов в течение 60 минут (рис. 3).



Рис. 3 – Обожженные образцы

На полученных образцах по стандартной методике были определены основные показатели. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Введение натриевого жидкого стекла в качестве добавки способствует процессу обжига по механизму жидкофазного спекания по схеме, предложенной К.К. Стреловым и И.Д. Кашеевым[7]. Высокая шероховатость частиц керамики способствует распределению жидкой фазы по поверхности частиц твердой фазы по механизму растекания. В результате данных процессов происходит сцепление между собой гранул из малопластичного неспекаемого сырья, а при охлаждении их - упрочнение.

Увеличение содержания в шихте шлама приводит при одинаковых технологических условиях к снижению механической прочности образцов на 36 %, средней плотности на 30,2 %, увеличению водопоглощения на 24,6 %. Вместе с тем, даже при существенном снижении физико-механических свойств образцов, в состав которых вводилось 70 % шламов, предел прочности при сжатии остается достаточно высоким – 10,3 МПа, а комплекс исследованных свойств позволяет утверждать возможность получения изделий стеновой керамики конструкционного назначения - кирпича марок М75, М100[10], а также конструкционно-теплоизоляционного.

Таблица №2

Результаты испытания керамических образцов

№обр.	Состав шихты	Давление прессования, МПа	Влажность шихты, %	Средняя плотность кг/м ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа
1-1	Шлам 70%	8	8,56	1267,2	20,1	10,10
1-2		8	8,58	1264,5	20,3	10,40
1-3	Глина 30%	8	8,67	1240,4	20,5	10,40
Среднее			8,6	1254,4	20,3	10,30
2-1	Шлам 30%	8	9,93	1493,0	17,48	13,10
2-2		8	9,90	1480,4	17,60	13,26
2-3	Глина 70%	8	10,04	1457,9	17,73	13,23
Среднее			10,0	1477,1	17,61	13,20
3-1	Шлам 20%	8	11,13	1617,8	16,33	15,88
3-2		8	11,04	1637,7	16,35	15,54
3-3	Глина 80%	8	11,23	1628,4	16,40	15,74
Среднее			11,1	1628,0	16,36	15,72
4-1	Глина 100%	8	10,01	1801,2	15,19	16,36
4-2		8	9,79	1806,9	15,08	17,72
4-3		8	10,07	1784,7	15,67	14,59
Среднее			10,0	1797,6	15,31	16,23

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать:

1. Целесообразность применения нефтяного бурового шлама в производстве изделий стеновой строительной керамики.

2. Получение керамического кирпича из малопластичного неспекаемого сырья выполнимо при следующих условиях:

- помол сырья до класса -0,3мм;
- введение в состав шихты дополнительного количества плавня;
- отработки оптимальной скорости образования гранул и влажности.

Литература

1. Жуков, А.А. Результаты контрольно-надзорной деятельности в части обращения с отходами производства и потребления Управления Росприроднадзора по Оренбургской области по итогам 9 месяцев и задачи на IV квартал 2012 года. // Оренбург: Упр-ние Росприроднадзора, 2012. – 6 с.
2. Кувыкин, Н.А., Бубнов А.Г., Гриневич В.И. Опасные промышленные отходы // Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2004. - 148 с.
3. Баширов В.В. и др. Техника и технология поэтапного удаления и переработки амбарных шламов. - М.: Высш. шк., 1992–120с.
4. Танатаров М.А.и др. Опыт утилизации нефтешламов ЛПДС "Черкассы" Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения // материалы конференции. ч.1. Уфа, 1996. – С. 231-232.
5. Дубинецкий В.В., Гурьева В.А. Утилизация бурового шлама с последующим применением при производстве строительных материалов // материалы Всероссийской научно-практической конференции. - БГТИ, 2013. – С. 391-398
6. Дубинецкий В.В., Гурьева В.А., Вдовин К.М. Буровой шлам в производстве изделий строительной керамики. // Строительные материалы, 2015, №4.- С. 75-76.
7. Христофоров А.И., Пикалов Е.С. Модификация шихты для про-изводства керамики. // Строительство и реконструкция, 2010, № 4. - С. 78 - 81.
8. Стороженко Г.И., Столбоушкин А.Ю., Тацки Л.Н. и др. Сравнительный анализ способов подготовки пресс-порошка в технологии керамического

кирпича полусухого прессования // Строительные материалы, 2008, № 4. – С. 24-26.

9. Столбоушкин А.Ю. Особенности формирования структуры керамического матричного композита из гранулированных шихт // Известия высших учебных заведений. Строительство, 2008, № 11. – С. 25-32.

10. Дуденкова Г.Я. Введение в действие ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамический. Общие технические условия». // Строительные материалы, 2013. №4. С. 4-7.

References

1. Zhukov, A.A. Rezul'taty control'no-nadzornoj deyatel'nosti v chaste obrashhenia s othodami proizvodstva i potrebleniya Upravleniya Rosprirodnadzora po Orenburgskoj oblasti po itogam 9 mesyacev i zadachi na IV kvartal 2012 goda [The results of inspection and enforcement activities in terms of waste production and consumption of Rosprirodnadzor in the Orenburg region in the first 9 months and tasks for the IV quarter 2012]. Orenburg: Upr-nie Rosprirodnadzora, 2012. 6 p.
2. Kuvykin, N.A., Bubnov A.G., Grinevich V.I. Opasnye promyshlennye othody. [Hazardous industrial wastes]. Ivan. gos. him.-tehnol. un-t., 2004. 148 p.
3. Bashirov V.V. idr. Tehnika i tehnologiya pojetapnogo udaleniya i pererabotki ambarnyh shlamov. [Engineering and technology gradual removal and sludge processing granary]. M.: Byssh. shk., 1992. 120 p.
4. Tanatarov M.A. idr. Materialy konferencii. ch.1. Ufa, 1996. pp. 231-232.
5. Dubineckij V.V., Gur'eva V.A. Materialy Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii. BGTI, 2013. pp. 391-398
6. Dubineckij V.V., Gur'eva V.A., Vdovin K.M. Stroitel'nye materialy, 2015, №4. pp. 75-76.
7. Hristoforov A.I., Pikalov E.S. Stroitel'stvo i rekonstrukciya, 2010, № 4. pp. 78 - 81.

8. Storozhenko G.I., Stolboushkin A.Ju., Tacki L.N. i dr. Sroitel`nye materialy, 2008, № 4. pp. 24-26.
9. Stolboushkin, A.Ju. Izvestiya vysshyyh uchebnyh zavedenij. Stroitel`stvo, 2008, № 11. pp. 25-32.
10. Dudenkova G.Ya. Sroitel`nye materialy, 2013. №4. pp. 4-7.