

ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ТВЕРДОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**EFFECTIVE METHODS OF ACTIVATION SOLID COMPOSITION BASED THE PETROLEUM BITUMEN BREEDS AND THEIR PROCESSED PRODUCTS**

Модификацияланган мунай битум тектерден жана аларды иштеткенден чыккан калдыктардан чаптагыч зат өндүрүүнү изилдөө натыйжалары келтирилген. Мунай битум тектерди жана аларды иштеткенден чыккан калдыктарды түрдүү кошмолор менен аралаштырып, жанчып ийине келтирүүнүн натыйжалуу ыкмалары иштелип чыккан. Жогоруда айтылган тектерди иштетүүдөн чыккан калдыктар геологиялык тегине, структурасынын өзгөчөлүгүнө ылайык үстүнө жанчылган катмар пайда кылып оңой майдаланат.

Ачык сөздөр: мунай битум тектери, ячеикалык бетон, силикат аралашмасы, мунай битум тектеринен иштетилген минералдык өнүмдөр, кремнезем бөлүктөрү.

Рассмотрены результаты исследований получения вяжущих, модифицированных нефтебитуминозными породами и продуктами их переработки. Разработаны эффективные методы активации нефтебитуминозных пород и продуктов их переработки путем помола их с различными добавками. Продукты переработки вышеуказанных пород, ввиду их геологического происхождения, особенностей структуры, легче подвергаются измельчению, образуя на их поверхности аморфизованный слой.

Ключевые слова: нефтебитуминозные породы, ячеистый бетон, силикатная смесь, минеральные продукты переработки нефтебитуминозных пород, кремнеземистые компоненты.

Considered the results of studies of obtain binding, modified by petroleum bitumen breeds and their processed products. Developed effective methods of activation bitumen breeds and their processed products by grinding them with various additives. Processed products are more easily shredded, because of their geological origin, features of the structure. They are forming on the surface amorphized layer.

Keywords: in rocks containing oil and bitumen breed, aerated concrete, silicate mixture, mineral products of processed rocks containing oil and bitumen, siliceous components .

Реализация индустриально-инновационной политики страны определяет создание и использование местного материального производства, с полным самообеспечением ресурсов, что неразрывно связано с укреплением и развитием местной сырьевой базы и вовлечением в производство отходов промышленности, в том числе вторичных техногенных продуктов промышленности, таких как продукты переработки нефтебитуминозных пород.

На основе ряда продуктов переработки (побочные продукты переработки нефтебитуминозных пород и др.) разработан ряд композиционных строительных материалов. По технологичности изготовления и своим свойствам данные материалы не уступают существующим аналогам, выпускаемым в странах СНГ и дальнего зарубежья [1-2].

Указанные материалы и изделия (вяжущие, бетоны, кирпич, облицовочные материалы и др.), в зависимости от вида применяемого сырья (в т.ч. и

промышленных отходов), его химико-минералогического состава, от вида используемого активизатора твердения, имеют различные свойства и существенно влияют на долговечность. В работе исследования проводились по синтезу силикатных материалов, с применением нефтебитуминозных пород и отходов их переработки, по следующим направлениям:

- как активизирующий компонент вяжущих (цемента или извести), используемый для синтеза силикатных материалов;
- как гидрофобная добавка, придающая силикатным изделиям водоотталкивающую способность.

В настоящее время одним из путей пополнения дефицита нефтепродуктов является извлечение их путем переработки нефтебитуминозной породы (НБП). Существуют различные способы переработки нефтебитуминозных пород: физические, термические, каталитические и др. Анализ опытов показывает, что более полное извлечение нефтепродуктов (до 90 %) происходит при использовании термического метода обработки, при температуре 400-700 °С. После переработки нефтебитуминозных пород большинства месторождений, залегающих в Прикаспийской низменности, указанным способом, отходы имеют до 75-90 % минеральной части пескообразного вида, с модулем крупности (Мк) до 1-1,1, которые, несомненно, представляют практический интерес, с точки зрения комплексного использования нефтебитуминозных пород, и в том числе, для получения силикатных материалов на их основе.

Принимая во внимание химико-минералогический состав сырья, для получения вяжущих материалов, с учетом контактно-конденсационного структурообразования нами были проведены исследования по определению оптимальных составов вяжущих веществ с использованием продуктов переработки нефтебитуминозных пород и изучены их основные физико-механические свойства.

Анализ причин расширения круга веществ, проявляющих гидравлические вяжущие свойства, позволил перейти от рассмотрения зависимости конденсационных явлений, обусловленных химическими взаимодействиями в гетерогенной системе вяжущего, к установлению взаимосвязи между конденсацией дисперсных частиц вяжущего и их энергетическим и физическим состоянием. Этому способствовали работы Сычева М.М. и Глуховского В.Д., по теоретическим аспектам конденсации, базу которых составила идея о том, что дисперсное вещество любого уровня нестабильности обладает конденсационной способностью, снижающейся по мере уменьшения его свободной энергии.

Выявление подобных свойств предполагает существенное сокращение технологического цикла силикатных и композиционных вяжущих материалов, что, в свою очередь, может послужить основой для разработки эффективных энергосберегающих технологий.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что самые интенсивные линии полевых шпатов, присутствующие в продуктах переработки нефтебитуминозных пород, на дифракционной кривой 4,10; 3,21; 2,95 10^{-10} м уменьшаются. Вместе с тем происходит уширение полос этих линий (Рис.1.).

Это происходит за счет изменения кристаллической структуры полевых шпатов и образования на поверхности их зерен аморфизованного слоя.

Изучение влияния этих изменений на растворимость полевых шпатов в продуктах переработки нефтебитуминозных пород и вместе с тем, влияние на активное их взаимодействие с известью, в условиях гидротермальной обработки, при 174 °С показало, что растворимость продуктов переработки нефтебитуминозных пород по SiO₂ составляет 0,31 г/л, а природных полевых шпатов - не более 0,23 г/л; а по Al₂O₃, соответственно, составила 0,054 и 0,038 г/л, по R₂O - 0,094 и 0,078 г/л.

Такой характер растворимости продуктов переработки нефтебитуминозных пород, при их удельной поверхности $600 \text{ м}^2/\text{кг}$, увеличивает их взаимодействие с известью. Так, при соотношении извести и продуктов переработки нефтебитуминозных пород, равном 0,3; 0,8; 1,0; 3,0, в условиях гидротермальной обработки, при 174°C , в течении 8 часов, усвоение извести продуктами переработки, соответственно, составляет 11; 28,4; 30,2; 36,6 % от массы извести, введенной в смесь. В аналогичных условиях усвоение извести природными полевыми шпатами, соответственно 9,1; 24,2; 28,2; 30,8 %. Эти данные указывают на повышение, в значительной степени, активности продуктов переработки нефтебитуминозных пород после механического измельчения, по сравнению с природными аналогами.

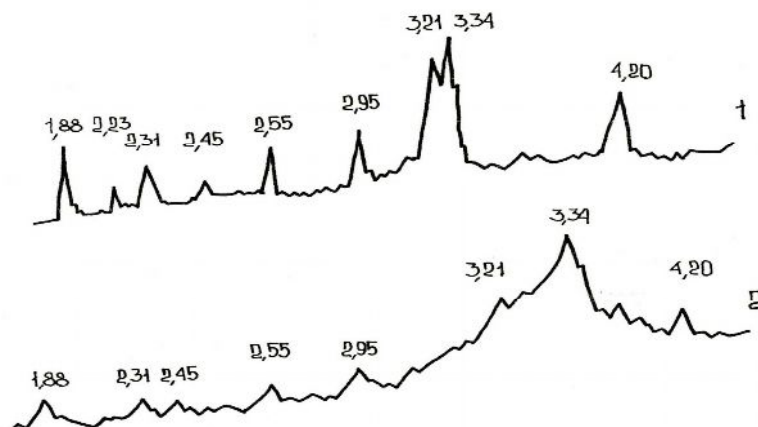


Рис.1. Рентгенограмма продуктов переработки нефтебитуминозных пород:
1 – до помола; 2 – после помола.

Это связано с частичным оплавлением поверхности зерен минеральной части нефтебитуминозных пород, в процессе термической переработки, при извлечении из них нефтепродуктов; при этом в зернах полевого шпата наблюдается расширение трещин по спайности их кристаллов, которые способствовали более быстрому измельчению, повышению их растворимости и активному взаимодействию их с другими компонентами.

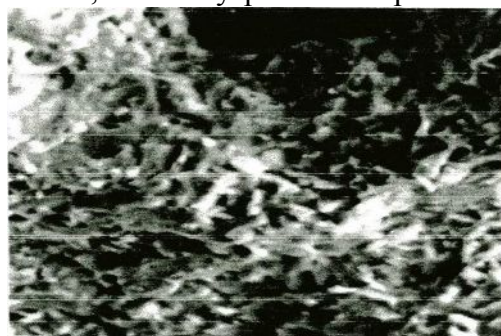
Указанные изменения микроструктуры нефтебитуминозных пород после термообработки, для извлечения из них нефтепродуктов хорошо зафиксированы под электронным микроскопом, где отчетливо видно уширение трещин в зернах полевого шпата и оплавленность их поверхности (Рис.2.).

Активация побочных продуктов промышленности – нефтебитуминозных пород и отходов их переработки, путем помола их с различными добавками, - два взаимно влияющих процесса: механический и химический. В основе механической активации лежат механодеструктивные процессы, в результате которых, на поверхности частиц локализуются дефекты и разрушения, способствующие возрастанию напряженной состояниеструктуры и накоплению поверхностной энергии, повышающей химическую активность твердых частиц.

Химическая активация обуславливается протеканием гетерогенных реакций адсорбции и фазообразования. Механическая активация наиболее четко обнаруживается, когда измельчению подвергаются отдельно взятые побочные продукты, а механохимическая активация выявляется при совместном измельчении многокомпонентной смеси. Повышение дисперсности, и вместе с тем активности сырья, в большей степени отмечается при их совместном помоле с материалами, характеризующимися повышенной твердостью.

В процессе помола сырьевых материалов, происходит не только увеличение удельной поверхности и структурные изменения, а также изменяются поверхностные свойства кристаллов или зерен, составляющие материалы. При этом на поверхности твердых измельченных материалов появляются активные центры, влияющие на твердение минеральных вяжущих [3].

Известно, что для получения вяжущих материалов, одним из основных технологических процессов является измельчение. Сущность процесса заключается не только в диспергировании обрабатываемых материалов, но и активации их за счет, как поверхностных изменений, так и внутренней энергии и структурных изменений.



а).



б).

Рис.2. Растровая электронная микроскопия. Напыление серебром в вакууме. (Увеличение $\times 2500$) а) микроструктура нефтебитуминозных пород до термообработки; б) микроструктура нефтебитуминозных пород после термообработки, при 700°C

Известно, что главным критерием свойств твердого тела, каким считаются составляющие вяжущих материалов, является их поверхность, на которой происходит взаимодействие с другими присутствующими составляющими в данной системе.

В целом, изготовление материалов на основе вяжущих материалов основывается на протекании различных реакций, на разделе фаз твердое тело-жидкость (вода) и при этом реакция протекает на поверхности его твердофазных компонентов. Поэтому, от поверхностных свойств твердых веществ зависит характер и скорость взаимодействия составляющих систем.

Поверхность твердого тела надо рассматривать как его особое состояние вещества, свойства которого отличаются от свойств материала в объеме. С начальной стадии взаимодействия компонентов систем «чистая поверхность» твердого тела под действием других составляющих на их поверхности адсорбируются какие-либо атомы и молекулы, а это зависит от электронного состояния поверхности. Адсорбированные на поверхности твердого тела атомы и молекулы иногда создают пассивирующий слой затормаживания хода реакций взаимодействия компонентов. От этих явлений зависит образование двойного электрического слоя. Поскольку взаимодействие начинается с поверхности, поверхностный заряд твердого тела и его объем создает поверхностный потенциал. В процессе измельчения материала возникает внутренняя энергия, которая позволяет создать малоэнергетические технологии.

В зависимости от вида материалов степень измельчения и вместе с тем механоактивация их происходит в различной степени. Были проведены специальные опыты и при этом в качестве объекта исследования были использованы, кроме продуктов переработки нефтебитуминозных пород, для получения сравнительных данных также применялся природный песок, по составу идентичный продуктам переработки нефтебитуминозных пород, т.е. кварцево-полевошпатового минералогического состава. Механоактивацию материалов производили путем помола в шаровой мельнице до удельной поверхности $300 - 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Для интенсификации процесса помола принята следующая методика: объем заполнения мельницы составлял $1/3$, при этом объем измельчаемого материала - 2 части, а измельчители (шары)- 1 часть. Опыты показали, что при прочих равных условиях измельчение продуктов переработки нефтебитуминозных пород происходит более быстро, чем его природного аналога, то есть песка с $M_k - 1,08$ кварцево-полешпатового состава. Так, после помола продолжительностью 10, 20, 40, 60 мин. Степень их измельчения (C_i), установленная по зависимости

$$C_i = 100 - (H / 100) / M, \quad \%$$

где H - остаток на сите 4900 отв./см^2 , г; M - первоначальная масса подвергаемого помолу материала, г, соответственно составляет для продуктов переработки нефтебитуминозных пород 40, 68, 88, 98 % , а природных песков - 24, 40, 80, 88 %.

Этому способствует наличие дефектов на поверхности зерен продуктов переработки нефтебитуминозных пород, т.е. оплавленность поверхности и более глубокие трещины по спайности кристаллов полевого шпата и др. С увеличением длительности помола интенсивность измельчаемости продуктов переработки нефтебитуминозных пород замедляется, начиная с 40 мин. продолжительности помола, что соответствует удельной поверхности $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ (таблица 1).

Таблица 1 - Влияние продолжительности помола на удельную поверхность продуктов переработки нефтебитуминозных пород

Продолжительность помола, мин	Проход через сито 008 мм		Степень измельчения (C_i),%	
	отход	песок	отход	песок
10	10	6	40	24
20	17	10	68	40
40	22	20	88	80
60	24,5	22	98	88

Таким образом, по результатам исследований разработаны эффективные методы активации твердения сырья. Активация нефтебитуминозных пород и продуктов их переработки путем помола с различными добавками – два взаимовлияющих процесса – механический, в основе которого лежат механодеструктивные процессы и химический, обуславливаемый протеканием гетерогенных реакций адсорбции и фазообразования.

Список литературы

1. Надиров Н.К. Нефтебитуминозные породы и перспективы их использования [Текст] / Н.К.Надиров //В кн.: Нефтебитуминозные породы перспективы использования.- Алма-Ата: Наука, 1982.- С.5-15.

2. Надиров Н.К. О распределении металлов в нефтебитуминозных породах Западного Казахстана [Текст] / Н.К. Надиров, Г.А. Мусаев, М.А. Матвеев, В.П. Солодухин, Т.Б. Мамонова // Комплексное использование минерального сырья.- 1992.- № 8.- С. 74-76.

3. Комохов П.Г. Влияние характеристики поверхности минеральных наполнителей на процессы гидратации портландцемента и физико-механические свойства бетона [Текст] / П.Г. Комохов, Н.Н. Шангина // Цемент.- 1997.- № 1.- С.42-43.