

УДК 666.368  
ГРНТИ 61.35.29

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

**Кинаш Марина Петровна**

студент кафедры технологии стекла и керамики

**Федарович Евгений Геннадьевич**

инженер кафедры процессов и аппаратов химических производств

**Гундилович Николай Николаевич**

к.т.н., ассистент кафедры технологии стекла и керамики

Белорусский государственный технологический университет

Республика Беларусь, г. Минск

**Аннотация:** В статье приведен обзор используемых в настоящее время различных материалов в качестве выгорающей добавки при производстве пустотелых поризованных керамических блоков. В обзоре наибольшее внимание уделено использованию древесных опилок. Отмечено, что применение древесных опилок в качестве порообразователя является экономически не выгодным, так как данный материал является весьма дорогостоящим. Предложено использовать в качестве выгорающей добавки, взамен древесным опилкам, твердые отходы нефтепереработки (нефтяной кокс), образующиеся на нефтеперерабатывающих предприятиях, в частности на ОАО «Нафтан». Приведены результаты экспериментальных исследований введения в состав шихты нефтяного кокса. Установлены зависимости влияния количества вводимого кокса различного гранулометрического состава на физико-химические и механические свойства синтезируемых керамических образцов. Изучены фазовый состав и структура образцов. Сделан вывод о возможности использования нефтяного кокса в качестве порообразующей добавки при производстве керамических блоков.

**Ключевые слова:** керамический блок, выгорающая добавка, древесные опилки, нефтяной кокс, открытая пористость, кажущаяся плотность, анортит

## USE OF SOLID WASTE OIL REFINING IN THE PRODUCTION OF CONSTRUCTION CERAMICS

**Kinash Marina Petrovna**

student of the Department of Glass and Ceramics Technology

**Fedarovich Evgeny Gennadievich**

engineer of the department of Processes and Apparatus of Chemical Production

**Gundilovich Nikolay Nikolaevich**

candidate of Technical Sciences, assistant of the department of Glass and Ceramics Technology

Belarusian State Technological University

Republic of Belarus, Minsk

**Annotation:** The article provides an overview of those used as a burnout additive in the production of hollow porous ceramic blocks. The review focuses on the use of sawdust. It is noted that the use of sawdust as a blowing agent is economically unprofitable, since this material is very expensive. It is proposed to use solid waste from oil refining (petroleum coke) generated at oil refineries, in particular at OJSC "Naftan", instead of wood sawdust as a burn-out additive. The results of experimental studies on the introduction of petroleum coke into the charge are presented. The dependences of the influence of the amount of introduced coke of various granulometric composition on the physicochemical and mechanical properties of the synthesized

ceramic samples have been established. The phase composition and structure of the samples were studied. The conclusion is made about the possibility of using petroleum coke as a pore-forming additive in the production of ceramic blocks.

**Keywords:** ceramic block, burnout additive, sawdust, petroleum coke, open porosity, apparent density, anorthite

Блоки керамические поризованные пустотелые находят широкое применение в строительной отрасли. Главными преимуществами данных материалов являются: большие габариты изделий, что позволяет с большой скоростью возводить строения, высокая прочность, низкая теплопроводность изделий, небольшой вес, обусловленный их пористой структурой и наличием множества пустот, а также экологичность и низкая себестоимость [1].

Для получения керамических блоков одним из основных сырьевых компонентов является выгорающая добавка.

Известно большое количество исследований по введению в состав сырьевой композиции различных материалов, с целью создания пористой структуры [2–7]. В качестве выгорающей добавки вводят: модифицированный фрезерный торф, отходы угледобычи (терриконики), отходы топливно-энергетического комплекса, древесные опилки, крошку резинового регенерата процесса переработки утилизируемых автомобильных шин, гидроксипропилцеллюлозу, осадки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, распушенную солому.

На белорусских предприятиях, в частности на ОАО «Радошковичский керамический завод», в качестве выгорающей добавки используют древесные опилки.

Применение опилок в качестве выгорающей добавки, в настоящее время, с экономической точки зрения, негативно влияет на себестоимость получаемых керамических блоков. Большинство образующихся на деревообрабатывающих предприятиях опилок используют при изготовлении стройматериалов. Связано это в первую очередь со свойствами данного материала – малой теплопроводностью, низкой плотностью и экологической безопасностью. В результате, их стоимость с каждым годом увеличивается, а их количество в виде отходов сокращается.

Одним из возможных материалов, способных заменить опилки, является нефтяной кокс. Он обладает высокой теплотворной способностью, по сравнению с опилками, до 33500 кДж/кг, а его выгорание происходит в интервале температур 300–400 °С.

По сравнению с древесными опилками, нефтяной кокс является более доступным и дешевым. В ближайшем будущем ОАО «Нафтан» введет в эксплуатацию установку замедленного коксования с ожидаемой производительностью по нефтяному коксу до 1000 тонн в сутки. Данное количество нефтяного кокса недопустимо утилизировать методом захоронения, поэтому утилизация его в виде выгорающей добавки для производства керамических блоков является экономически выгодным как для предприятий строительной отрасли, так и для нефтеперерабатывающих заводов.

Таким образом, нами были изучены возможности использования твердых отходов нефтепереработки, образующихся на ОАО «Нафтан» в качестве выгорающей добавки при производстве керамических поризованных пустотелых блоков. Установлены зависимости влияния нефтяного кокса на фазовый состав, структуру, физико-химические и механические свойства керамических блоков.

В качестве сырьевых материалов для изготовления образцов керамических блоков использовали следующие компоненты, масс. %: глина месторождения «Гайдуковка» – 85, кварцевый песок – 15, нефтяной кокс, образующийся на ОАО «Нафтан», вводимый свыше 100 % – 2,5–7,5.

Нефтяной кокс представляет собой частицы неправильной формы черного цвета. Структура кокса – слоистая, что наблюдается при механическом разрушении материала.

На поверхностях излома наблюдается металлический блеск. Образуется в виде отложений на стенках аппаратов и трубопроводов технологических установок.

Для образцов нефтяного кокса были определены основные физико-химические и механические свойства: кажущаяся плотность – 1340 кг/м<sup>3</sup>; открытая пористость – 1,39 %; водопоглощение – 1,04 %; предел прочности на сжатие – 29,88 МПа.

Элементный состав нефтяного кокса следующий, масс. %: С – 57,5; О – 2,6; Na – 3,1; Al – 0,5; Si – 0,5; S – 10,9; Cl – 2,3; Ca – 0,4; V – 0,9; Fe – 15,2; Cu – 2,9; Zn – 3,2. При введении в эксплуатацию установки замедленного коксования на ОАО «Нафтан» содержание серы в нефтяном коксе будет значительно меньше.

Введение в сырьевую композицию кварцевого песка позволяет уменьшить усадку изделий после стадий сушки и обжига, а также улучшить реологические свойства массы.

Для получения образцов керамического кирпича, сырьевые компоненты высушенные при температуре 100–125 °С до постоянной массы, взвешивались на технических весах с погрешностью не более 0,01 г. Далее, взвешенные компоненты подвергались смешиванию «сухим» способом до получения однородной массы. Для получения пластической массы, производилось увлажнение при помощи пульверизатора до влажности 20–25 %. Полученная керамическая масса подвергалась вылеживанию в течении 7 сут. Формование производилось на металлической форме с размерами 60×30×15 мм. Далее, образцы подвергались сушке в сушильном шкафу при температуре 70 °С до постоянной массы. Завершающей стадией являлся обжиг керамических образцов в камерной электрической печи при температуре 900–1000 °С.

Исследование образцов включало в себя: определение водопоглощения, открытой пористости, кажущейся плотности, предела прочности при изгибе, морозостойкости; изучение фазового состава полученных образцов и структуры.

Открытая пористость, кажущаяся плотность и водопоглощение определяли при помощи метода гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409). В качестве пропитывающей жидкости использовали воду.

Результаты экспериментальных исследований определения открытой пористости керамических образцов, при добавлении нефтяного кокса фракции 0,5–1 мм и 1–2 мм представлены соответственно на рисунках 1, 2.

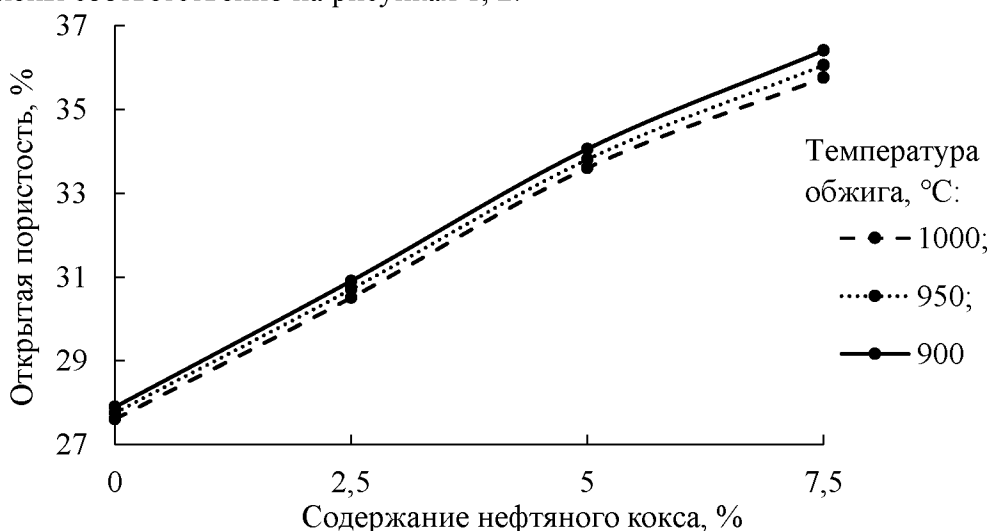


Рисунок 1 – Зависимость открытой пористости от содержания нефтяного кокса фракции 0,5–1 мм в сырьевой композиции

Из полученных экспериментальных данных видно, что увеличение в составе шихты содержания нефтяного кокса приводит к пропорциональному увеличению пористости керамических образцов. Это напрямую связано с увеличением органической

составляющей в составе сырьевой композиции, которая в процессе термической обработки при температурах 300–400 °С выгорает, образуя пустоты. Увеличение температуры обжига приводит к уменьшению значений открытой пористости на 0,4–0,7 %. Влияние температуры обжига на показатель открытой пористости объясняется степенью спекаемости образцов. Увеличение температуры приводит к увеличению количества образующейся жидкой стекловидной фазы из легкоплавких компонентов, которая в процессе термической обработки заполняет пустоты, тем самым уменьшая пористость изделий.

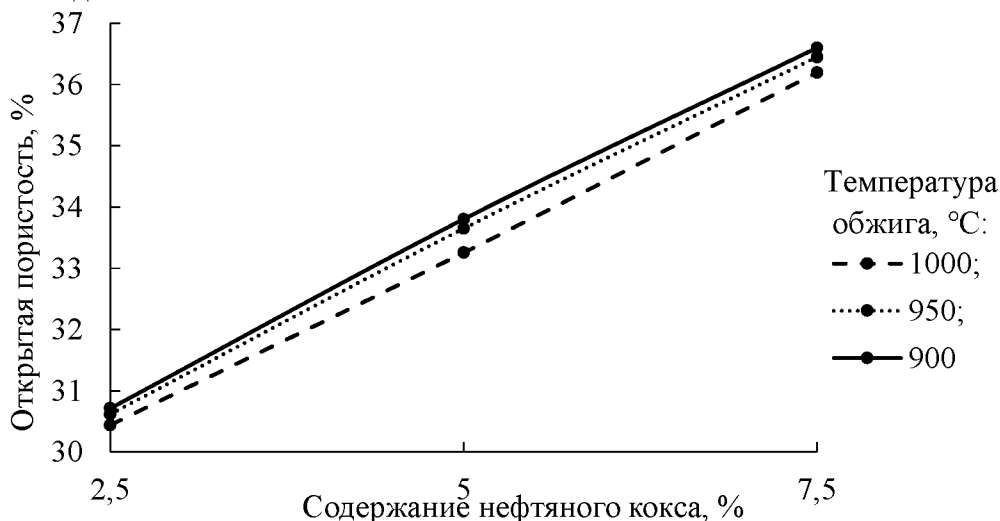


Рисунок 2 – Зависимость открытой пористости от содержания нефтяного кокса фракции 1–2 мм в сырьевой композиции

Как видно из рисунка 2, введение в состав шихты более крупной фракции нефтяного кокса 1–2 мм позволило увеличить открытую пористость, по сравнению с образцами, содержащими фракцию кокса 0,5–1 мм, на 0,4–0,6 %.

На основании полученных экспериментальных данных, были определены значения кажущейся плотности.

На рисунке 3 представлена графическая зависимость изменения значений кажущейся плотности образцов от содержания нефтяного кокса фракции 0,5–1 мм при различных температурах обжига.

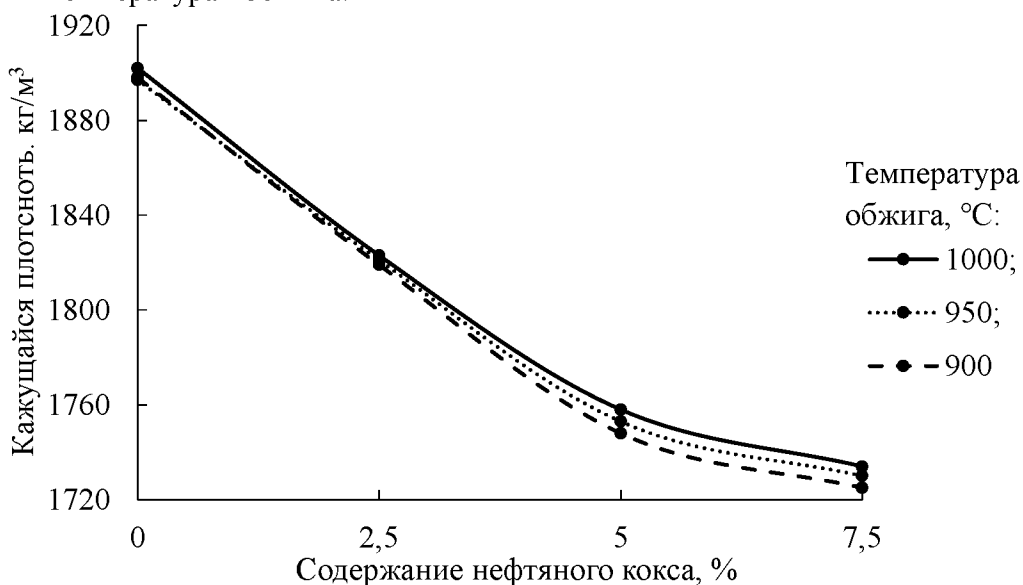


Рисунок 3 – Зависимость кажущейся плотности от содержания нефтяного кокса фракции 0,5–1 мм в сырьевой композиции

Как видно, из рисунка 3, введение в состав шихты нефтяного кокса приводит к уменьшению значений кажущейся плотности. Минимальное значение кажущейся плотности достигается при введении 7,5 % нефтяного кокса, и обжиге образцов при температуре 900 °С – 1725 кг/м<sup>3</sup>. Увеличение температуры обжига до 1000 °С приводит к увеличению кажущейся плотности – на 50 кг/м<sup>3</sup>. Уменьшения кажущейся плотности керамических образцов, с увеличением содержания нефтяного кокса связано в первую очередь с увеличением количества образующихся при обжиге пор. Влияние температуры обжига, как и в случае с открытой пористостью, объясняется изменением степени спекаемости керамических образцов.

На рисунке 4 представлена графическая зависимость изменения значений кажущейся плотности от содержания нефтяного кокса фракции 1–2 мм при различных температурах обжига.

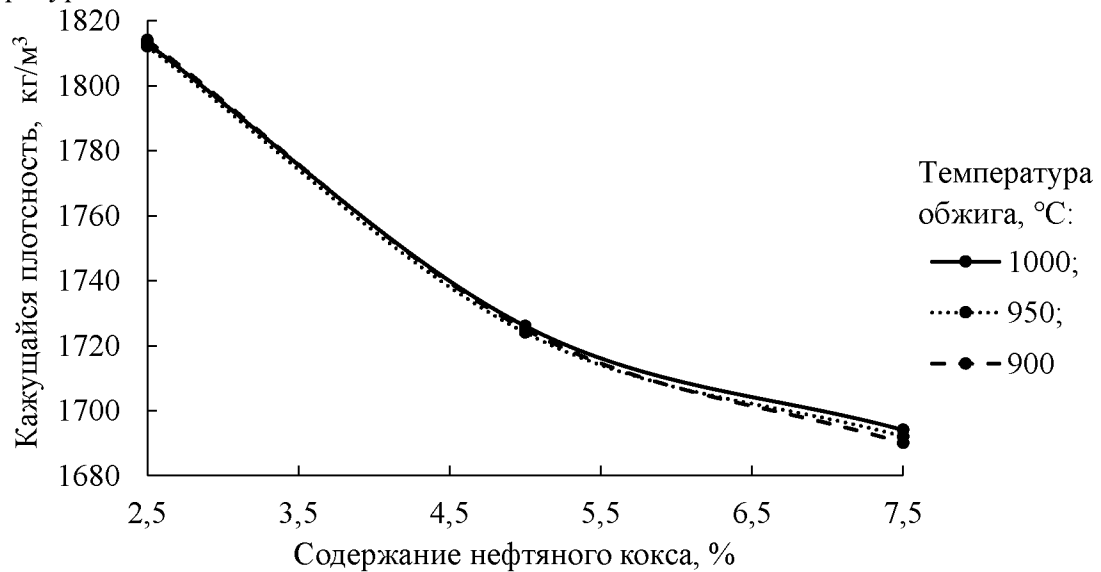


Рисунок 4 – Зависимость кажущейся плотности от содержания нефтяного кокса фракции 1–2 мм в сырьевой композиции

Сравнивая полученные значения кажущейся плотности образцов, содержащих нефтяной кокс фракции 1–2 мм, с ранее полученными результатами использования фракции кокса 0,5–1 мм установлено, что увеличение фракционного состава способствует уменьшению значений кажущейся плотности на 30–50 кг/м<sup>3</sup>. Изменение кажущейся плотности в данном случае объясняется изменением структуры пор. Введение более грубодисперсного нефтяного кокса способствует образованию пустот большего объема, тем самым увеличивая степень заполнения общего объема материала порами.

Также, на кривой можно заметить, что уменьшение кажущейся плотности происходит не линейно, при увеличении содержания нефтяного кокса, интенсивность снижения значений кажущейся плотности плавно уменьшается. Данное явление можно объяснить увеличением в составе шихты, с вводом нефтяного кокса, легкоплавких компонентов, таких как Na, Fe и Zn. Данные компоненты приводят к увеличению количества стекловидной фазы при термической обработке, которая способствует увеличению значений кажущейся плотности.

Следующим этапом исследований являлось изучение механических свойств керамических образцов. Показателем, характеризующим прочность материала, являлся предел прочности на изгиб. Испытания осуществлялись согласно ГОСТ 8462.

Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунках 5, 6.

Установлено, что увеличение содержание в составе сырьевой композиции нефтяного кокса приводит к уменьшению предела прочности при изгибе. Так, при введении в состав шихты 2,5 % нефтяного кокса и температуре обжига образцов 900 °С,

предел прочности при изгибе составляет 7,7 МПа, а при 7,5 % соответственно 6,63 МПа. Увеличение температуры обжига до 1000 °С позволило увеличить предел прочности керамических образцов до 9,58 МПа при содержании выгорающей добавки 2,5 %, и соответственно 7,47 МПа, при 7,5 %.

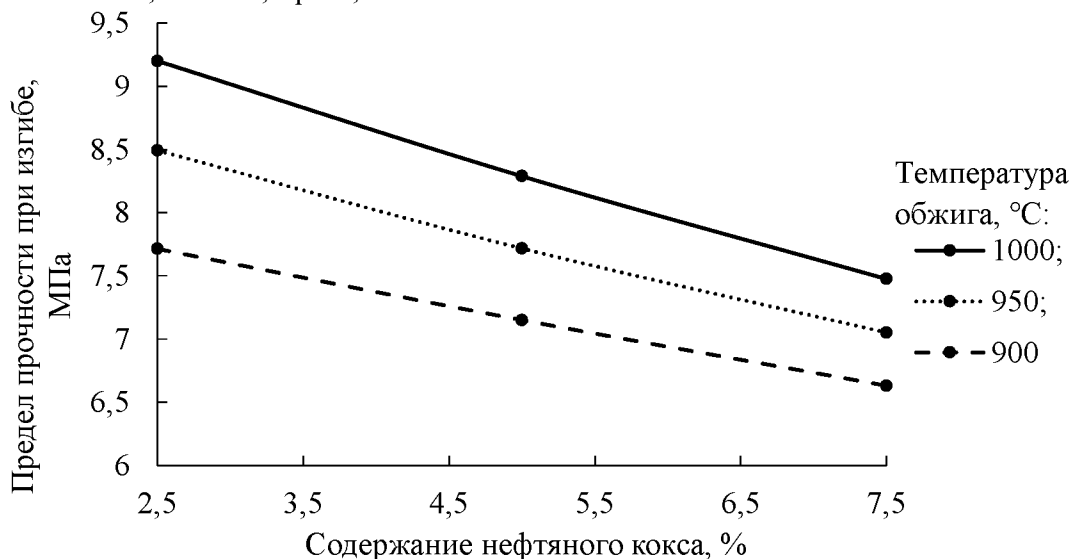


Рисунок 5 – Зависимость предела прочности при изгибе от содержания нефтяного кокса фракции 1–2 мм в сырьевой композиции

Уменьшение прочности керамических образцов, в данном случае, напрямую связано с пористостью. При увеличении в составе сырьевой композиции нефтяного кокса, пористость материала увеличивается, что способствует уменьшению объема материала, так называемый эффект «живого» сечения. Вторым существенным фактором является концентрация напряжений, которая определяется формой, размером и ориентацией пор.

При введении в состав шихты более грубодисперсного нефтяного кокса, прочность керамических образцов уменьшатся на 0,2–0,5 МПа, по сравнению с образцами, содержащих фракцию кокса 0,5–1 мм. Уменьшение прочности связано с увеличением объема образующихся пустот. Увеличение прочности образцов, с ростом температуры обжига объясняется увеличением количества образующейся стекловидной фазы, которая способствует увеличению степени спекаемости материала.

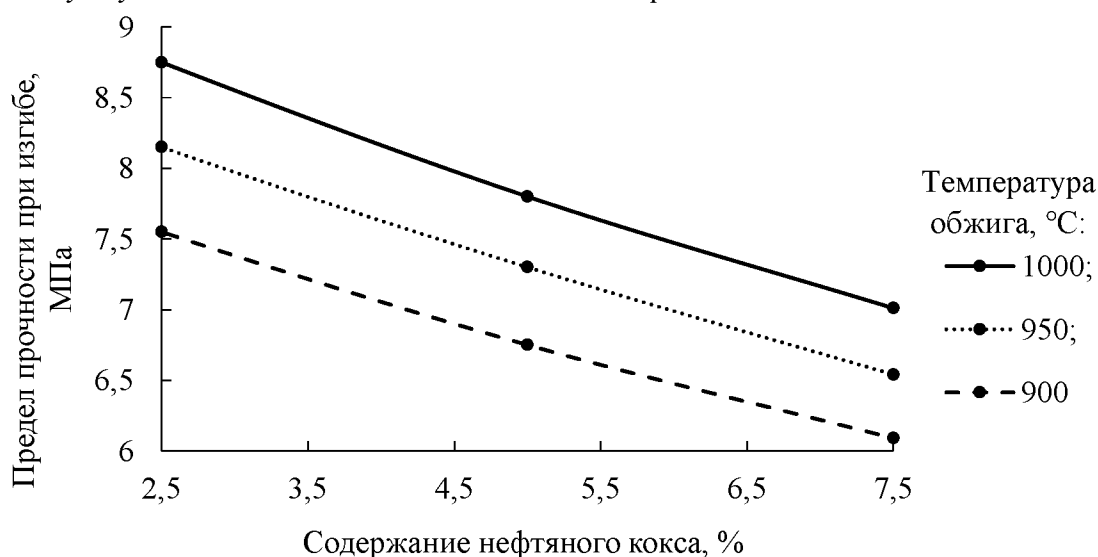
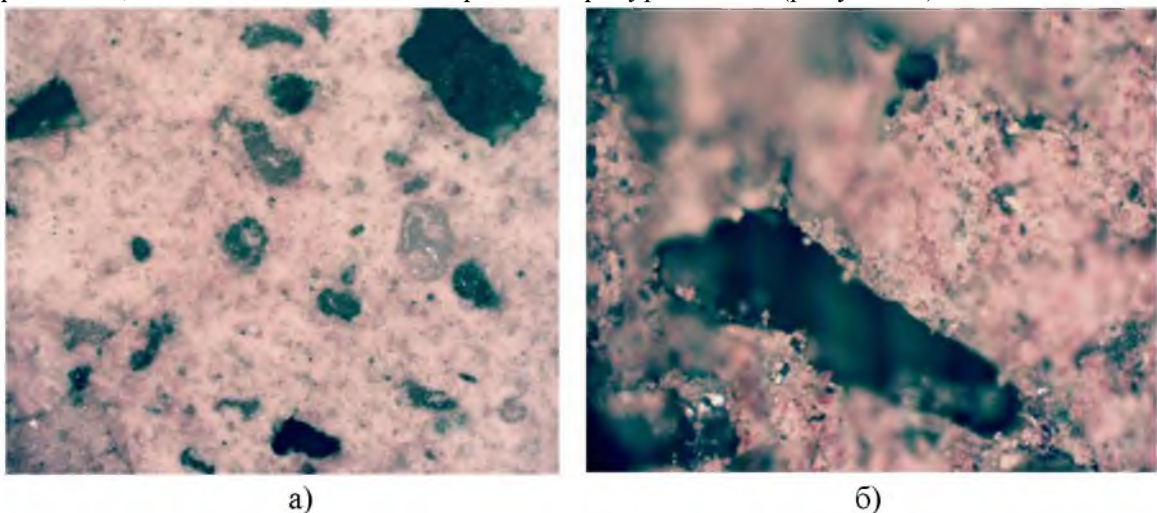


Рисунок 6 – Зависимость предела прочности при изгибе от содержания нефтяного кокса фракции 0,5–1 мм в сырьевой композиции

Далее, для образцов керамического кирпича, содержащих 5 % нефтяного кокса, была определена морозостойкость согласно ГОСТ 7025.

В результате, было установлено, что морозостойкость образцов, содержащих в качестве выгорающей добавки нефтяной кокс фракции 0,5–1 мм составляет 30 циклов попеременного замораживания и оттаивания, а для образцов, содержащих нефтяной кокс фракции 1–2 мм, соответственно 60 циклов. Увеличение количества циклов, с увеличением дисперсности вводимого нефтяного кокса связано с изменением структуры пор, образующихся при выгорании данной добавки. Вводя в керамическую массу выгорающую добавку меньшего гранулометрического состава, в процессе термообработки образуются поры меньшего размера. Данные поры успевают заполниться водой в процессе водонасыщения и прочно удерживают ее при извлечении образца из воды. Вода в них замерзает при температуре испытания. При переходе воды в твердое состояние происходит увеличение ее объема на 9 %, что приводит к образованию трещин и дальнейшему разрушению образца. Введение в состав сырьевой композиции более грубодисперсного нефтяного кокса способствует образованию крупных пор, они также при погружении в воду заполняются водой, однако при извлечении образцов из воды, она вытекает из них вследствие малых капиллярных сил. Такие поры также называются резервными.

Для изучения структуры образующихся в процессе термической обработки пор, были сделаны оптические снимки образцов, содержащих 7,5 % нефтяного кокса фракции 0,5–1 мм и обожженных при температуре 950 °С (рисунок 7).



а) – 5-кратное увеличение; б) – 20-кратное увеличение

Рисунок 7 – Оптические снимки поверхности образца содержащих нефтяной кокс фракции 0,5–1 мм

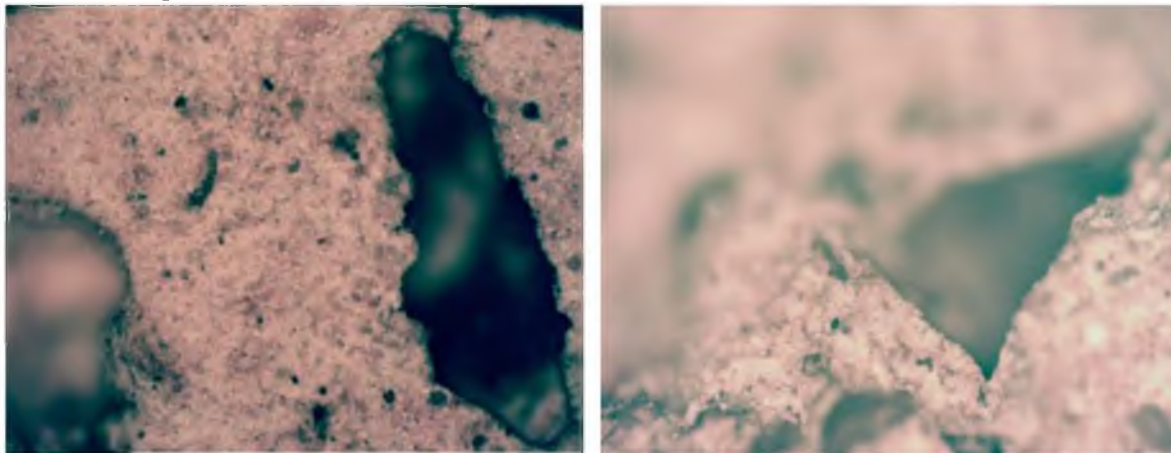
На основании полученных оптических снимков установлено, что при введении в состав шихты в качестве порообразующей добавки нефтяного кокса, в процессе его выгорания образуются поры неправильной формы, имеющие размеры от 0,05×0,1 мм до 0,2×0,6 мм. Образование пор неправильной продолговатой формы связано с введением зерен нефтяной кокса имеющих в большинстве случаев призматическую форму. Также, на снимках отчетливо видно присутствие большого количества мелких пор с размерами до 0,2×0,2 мм. Данные поры являются опасными и существенно снижают морозостойкость изделий.

На рисунке 8 изображены снимки поверхности образцов содержащих нефтяной кокс фракции 1–2 мм.

В сравнении с ранее полученными снимками, полученными на образцах с фракцией нефтяного кокса 0,5–1 мм, в данном случае, размеры пор существенно больше, и

достигают до  $0,8 \times 1,5$  мм. Присутствие опасных пор практически не наблюдается. Форма пор вытянутая соответствующая форме введенного нефтяного кокса.

На снимке полученном при 20-кратном увеличении (рисунок 8б) изображена пора в изломе образца. Установлено, что в данном случае пористость представлена тупиковыми коническими порами, что благоприятно влияет на морозостойкость изделий. Влага в них, в отличие от цилиндрических и бутылкообразных пор не задерживается вследствие малых капиллярных сил.

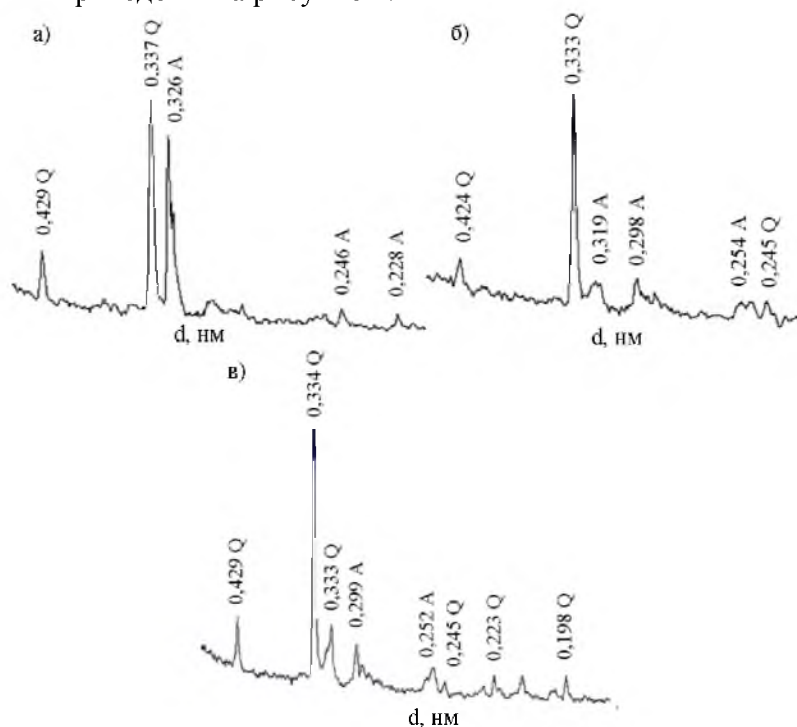


а) – 5-кратное увеличение; б) – 20-кратное увеличение

Рисунок 8 – Оптические снимки поверхности образца содержащих нефтяной кокс фракции 1–2 мм

Для определения вида и состава кристаллических фаз, присутствующих в синтезированных материалах, использовался рентгенофазовый метод исследования.

Рентгенограммы образцов, содержащих в своем составе 5 % нефтяного кокса фракции 0,5–1 мм приведены на рисунке 9.



Q –  $\beta$ -кварц, А – анортит  
а – 900 °С, б – 950 °С, в – 1000 °С  
Рисунок 9 – Рентгенограммы образцов



Фазовый состав полученных материалов представлен кристаллическими фазами кварца и анортита. Установлено, что содержание щелочных оксидов в значительной степени влияет на количество образующегося анортита, что в свою очередь, обуславливает количественный состав жидкой фазы. Содержание анортита, с ростом температуры обжига, увеличивается, что связано с увеличением степени кристаллизации.

Анализ полученных данных показал, что применение нефтяного кокса в качестве выгорающей добавки, при производстве поризованных керамических блоков, является эффективным способом образования пористой структуры керамических материалов. Применение нефтяного кокса позволит уменьшить себестоимость керамических блоков за счет замены использующихся на данный момент дорогостоящих древесных опилок.

Использование нефтяного кокса при производстве строительных материалов дает возможность решить важную экологическую проблему утилизации твердых отходов нефтепереработки. Данное решение позволит использовать природные ресурсы с максимальной эффективностью, осуществляя основные принципы рационального природопользования.

#### **Список литературы:**

1. Васяев, И.А. Применение крупноформатных керамических блоков в строительстве // Вестник науки. 2021. № 10. С. 149–151.
2. Способ производства поризованного строительного кирпича: пат. 2422409 Рос. Федерация. № 2010101916/03; заявл. 21.01.2010; опубл. 27.06.2011. Бюл. № 18. 11 с.
3. Вайсман, Я.И. Применение отходов угледобычи в производстве строительной керамики / Я.И. Вайсман, К.Г. Пугин, М.Ф. Гайдай, Н.С. Семейных // Вестник МГСУ. 2014. № 12. С. 131–140.
4. Абдрахимов, В.З. Инновационные направления по использованию отходов топливно-энергетического комплекса в производстве керамических материалов / В.З. Абдрахимов, Е.Ю. Никулина, Е.С. Абдрахимова // Известия высших учебных заведений. 2015. № 9. С. 31–43.
5. Сырьевая смесь для изготовления керамического кирпича: пат. 2620677 Рос Федерация. № 2015157409; заявл. 31.12.2015; опубл. 29.05.2017. Бюл. № 16. 7 с.
6. Ширинкина, Е.С. Получение экологически безопасных строительных материалов с использованием осадков сточных вод целлюлозно-бумажного производства // Теоретическая и прикладная экология. 2018. № 4. С. 84–92.
7. Расулов, О.Р. Повышения эффективности стеновых керамических материалов // Наука сегодня: теория и практика: материалы Междунар. начу.-практ. конф., Вологда, 26 августа 2020 г. Вологда, 2020. С. 16–18.

