

## Буровой шлам как источник сырья для производства строительной керамики пластического формования

*В.В Дубинецкий*

*Оренбургский государственный университет, Оренбург*

**Аннотация:** Рассмотрена возможность утилизации техногенного продукта получаемого, в процессе бурения нефтяных скважин, на объектах ПАО «Оренбургнефть» в производстве изделий строительной керамики. Исследованы дообжиговые свойства исходного сырья - бурового шлама и глины Бузулукского месторождения, дообжиговые и обжиговые свойства изделий на основе трехкомпонентной шихты. Исследование направлено на утилизацию, обезвреживание и вторичного использования бурового шлама, что в значительной степени улучшит экологическую обстановку и позволит создать резерв дешевого сырья для производства керамических строительных материалов.

**Ключевые слова:** буровой шлам, стремительная керамика, утилизация и переработка, промышленные отходы, обожженный и просушенный шлам, стеклобой.

Производственная деятельность предприятий нефтяной промышленности, в том числе территориально расположенных в Оренбургской области, начиная с этапа разведки и добычи нефти и заканчивая использованием нефтепродуктов, в значительной степени способствует техногенному воздействию на окружающую среду.

В процессе строительства скважин образуется многотоннажный отход – буровой шлам, подлежащий утилизации [1]. Угрожающий рост накапливаемых ежегодно опасных нефтешламов при отсутствии необходимых масштабов их утилизации и переработки приводит к изъятию на длительный срок земельных ресурсов [2].

В настоящий момент на объектах ПАО «Оренбургнефть» хранится более 3 млн. тонн отходов получаемых как побочный продукт при бурении. Для их хранения и утилизации создаются амбары и полигоны для сбора



буровых и тампонажных растворов, буровых сточных вод и шламов, пластовых вод, продуктов испытания скважин, материалов для приготовления и химической обработки буровых и тампонажных растворов, ГСМ, хозяйственно-бытовых сточных вод и твердых бытовых отходов, ливневых сточных вод. На хранение, утилизацию и переработку скопившихся буровых шламов, которые имеют II класс опасности, требуются ежегодные капиталовложения.

Однако до настоящего времени не разработан универсальный способ утилизации и обезвреживания полученного техногенного продукта нефтедобычи, хотя по своему химическому и минералогическому составу данный материал после обезвреживания может быть пригоден для получения строительных материалов [3].

Исходя из химического анализа полигонных шламов ПАО "Оренбургнефть", содержание нефтепродуктов в шламе колеблется в пределах от 800 до 9870 мг/кг. В образцах асфальто-смолистых парафиновых отложений, отобранных из амбаров нефтепромыслов Южного Урала, содержание парафино-церезиновых компонентов с температурами плавления 66-84 °С составляет 40-70% масс.; содержание органической части - 72-90% масс. [4]. В экспериментальной части использован буровой шлам с минимальным процентным содержанием нефтепродукта.

Нефтяная часть отходов распределяется в шламовом амбаре следующим образом: 7-10% нефтеуглеводородов сорбируется на шламе, 5-10% находится в эмульгированном и растворенном состоянии, остальные углеводороды находятся на поверхности амбара в виде пленки.

Неорганическую часть составляют в основном оксиды кремния и железа (песок, продукты коррозии), небольшие количества (менее 1%) соединений алюминия, натрия, цинка и других металлов. По содержанию

---

оксидов, определяющих главные свойства шламов, в процентном соотношении их можно отнести к кремнистым  $\text{SiO}_2 \geq 23$ .

Исследование сырья с целью определения свойств выполнены по стандартным методикам на лабораторных образцах в соответствии с требованиями ГОСТ 21216.0-81 – ГОСТ 21216.6-81, ГОСТ 21216.8-81 – ГОСТ 21216.11-81.

Химический и минералогический составы минеральной составляющей исследуемого бурового шлама приведены в таблицах 1, 2.

Таблица №1

Химический состав проб минеральной составляющей бурового шлама

Наименование	Химический состав, сухого вещества, %								
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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	100,0

Таблица №2

Минералогический состав минеральной части бурового шлама

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

«Оренбургнефть»					
-----------------	--	--	--	--	--

Химический, минералогический, гранулометрический составы глины Бузулукского месторождения приведены в таблицах 3 – 5, дообжиговые свойства – в таблицах 6, 7.

Таблица №3

Развернутый химический состав глины Бузулукского месторождения

Наименование	Химический состав, сухого вещества, %												
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub> общ	п.п.п.	Σ
Глина Бузулукско-го месторождений	41,71	0,23	3,92	2,10	0,01	25,6	0,37	0,18	0,94	0,12	следы	23,05	100,02

Таблица №4

Минералогический состав глины Бузулукского месторождения

Наименование месторождения	Минеральный состав, содержание, % масс.					
	Монтмориллонит	Гидро-слюда	Коали-нит	Кварц	Кальцит	Цеолит
Глина Бузулукского месторождений	16	12	1	8	44	20

Таблица №5

### Гранулометрический состав

Наименование	Содержание фракций в % размер фракций в мм				
	1,0-0,063	0,063-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001
Глина Бузулукского месторождений	14	10	1	6	42

Таблица №6

### Чувствительность к сушке

Наименование сырья	Формовочная влажность, % абс.	Коэффициент чувствительности к сушке по Чижскому, сек	Классификация по чувствительности к сушке
Глина Бузулукского месторождений	24,95	111	Среднечувствительное

Таблица №7

### Пластичность сырья

Наименование сырья	Пределы пластичности, % абс.вл.		Число пластичности	Классификация сырья по пластичности
	Нижняя граница текучести	Граница раскатывания		
Глина Бузулукского месторождений	50,60	37,90	22,80	Высокопластичная

В соответствии с методикой эксперимента разработка составов трехкомпонентной системы проводилась в зависимости от состава сырьевой шихты «глина – буровой шлам - стеклобой» и режима обжига [5].

Для применения бурового шлама в качестве источника вторичной сырьевой базы в керамике важным является показатель спекаемости, который во многом зависит как от вещественного состава исходного сырья, так и от степени его измельчения.

В связи с тем, что предварительно проведенные эксперименты свидетельствуют о низкой спекаемости бурового шлама, взятого в насыпном виде с полигона, то для получения удовлетворительных механических результатов необходимо повысить температуру обжига как для тугоплавкого сырья - в пределах от 1050 до 1350 °С [6]. Однако данное технологическое решение неизбежно приведет к увеличению энергозатрат.

Для решения данной проблемы с целью повышения плотности и прочности синтезированного искусственного композиционного камня была выбрана методика дополнительного введения в шихту тарного стеклобоя в качестве дополнительного плавня в количестве от 10 до 15 масс. %[7,8]. Как наиболее перспективное для этих целей подходит тарное стекло по ГОСТ 54170–2010. Стеклобой предварительно измельчался до крупности частиц 0,3мм. Химический состав стеклобоя представлен в таблице 8.

Таблица №8

Химический состав стеклобоя

Наименование	Химический состав вещества, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п	Σ
Тарный стеклобой	67,40	5,81	1,76	7,21	3,38	12,73	2,0	-	100,02

Для проведения оптимизации шихты были приготовлены смеси в виде формовочных масс, в которых количество техногенного сырья составляло от

0 до 30 %. Сырьевые материалы, смеси, образцы подготавливались по стандартной методике, принятой в керамическом производстве [9].

Образцы формовались в виде цилиндров диаметром 50 мм. Сушка проводилась при температуре 100 °С в течение 5 часов до постоянной влажности. Обжиг осуществлялся в интервале от 650 до 1100 °С при скорости нагрева 5 °С/мин и выдержке при максимальной температуре в течение 60 мин. Полученные результаты сырца отображены в таблице 9.

Все отформованные образцы после обжига имели бездефектный вид. Динамика изменения физико-механических свойств образцов приведена на рис. 1 - 3.

Таблица №9

Дообжиговые свойства керамических образцов

№обр.	Состав шихты	Влажность шихты, %	Сухой образец				Влажность образцов, %
			h <sub>сух</sub> , мм	d <sub>сух</sub> , мм	m <sub>сух</sub> , г	ρ <sub>ср. сух</sub> , кг/м <sup>3</sup>	
1-1	Шлам 30 % Глина 55 % Стеклобой 15 %	25,02	47,0	51,1	205,670	1979,0	10,23
1-2			46,4	50,7	200,165	1964,6	10,56
1-3			45,6	50,0	190,210	1968,6	10,56
Среднее значение						1970,7	10,45
2-1	Шлам 20 % Глина 68 % Стеклобой 12 %	25,08	46,5	49,6	176,530	1965,9	11,25
2-2			47,1	50,0	180,185	1957,1	11,45
2-3			47,6	48,4	182,765	1943,4	11,14
Среднее значение						1955,5	11,28
3-1	Шлам 10 %	25,35	47,5	49,8	179,780	1956,5	10,50
3-2			47,5	50,0	184,005	1967,6	10,46

3-3	Глина		46,5	49,2	176,657	1989,3	10,14
Среднее значение	80 % Стеклобой					1971,1	10,36
	10 %						

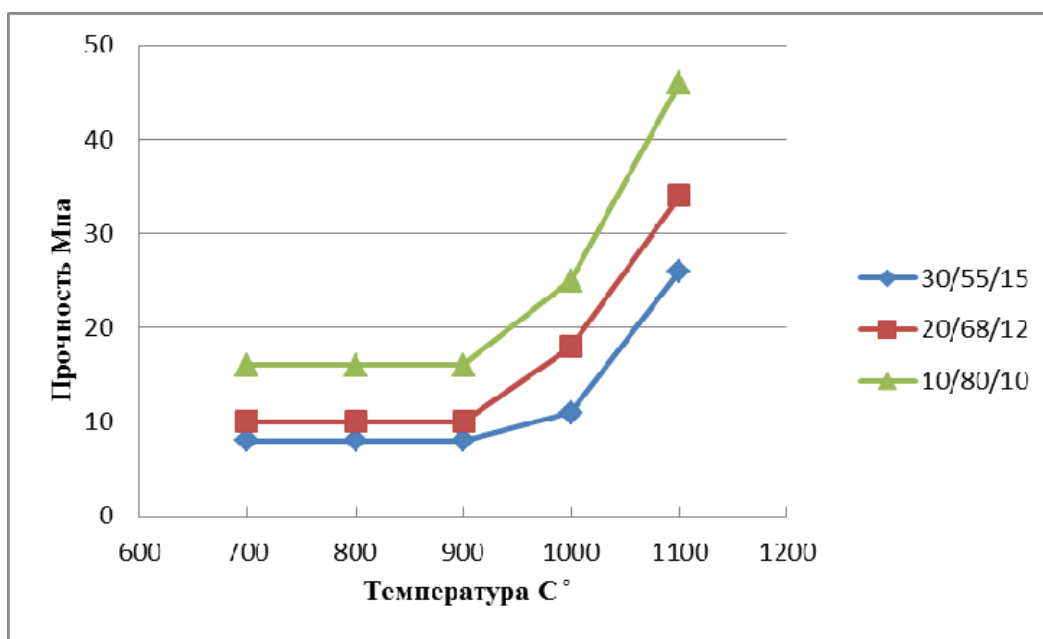


Рис. 1. - Изменение предела прочности при сжатии изделий в зависимости от состава шихты (глина/шлам/стеклобой) и температуры обжига

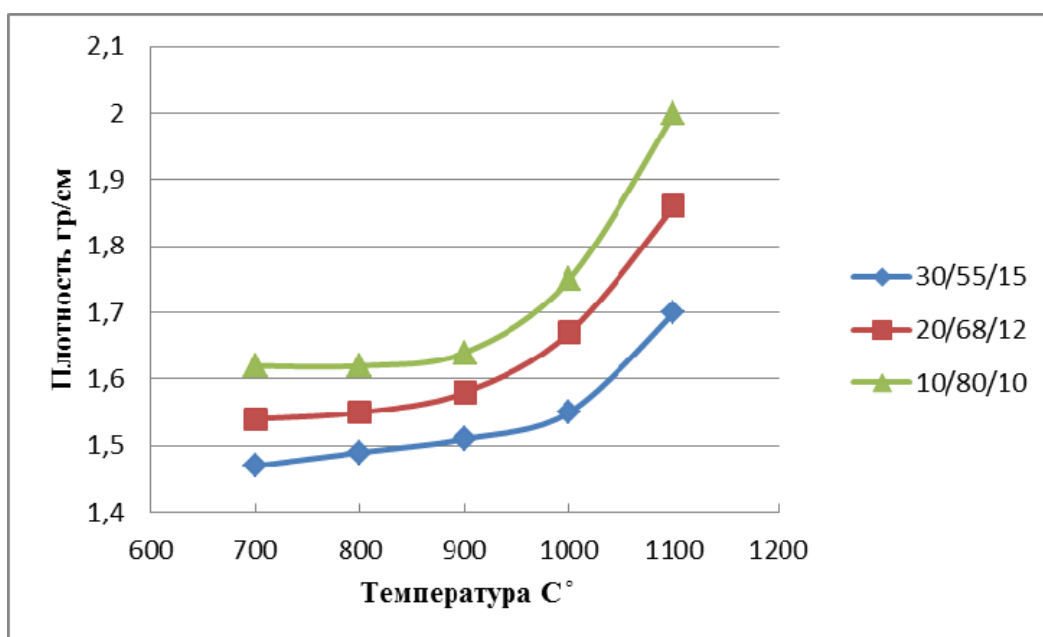




Рис. 2. - Изменение плотности в зависимости от состава шихты (глина/шлам/стеклобой) и температуры обжига

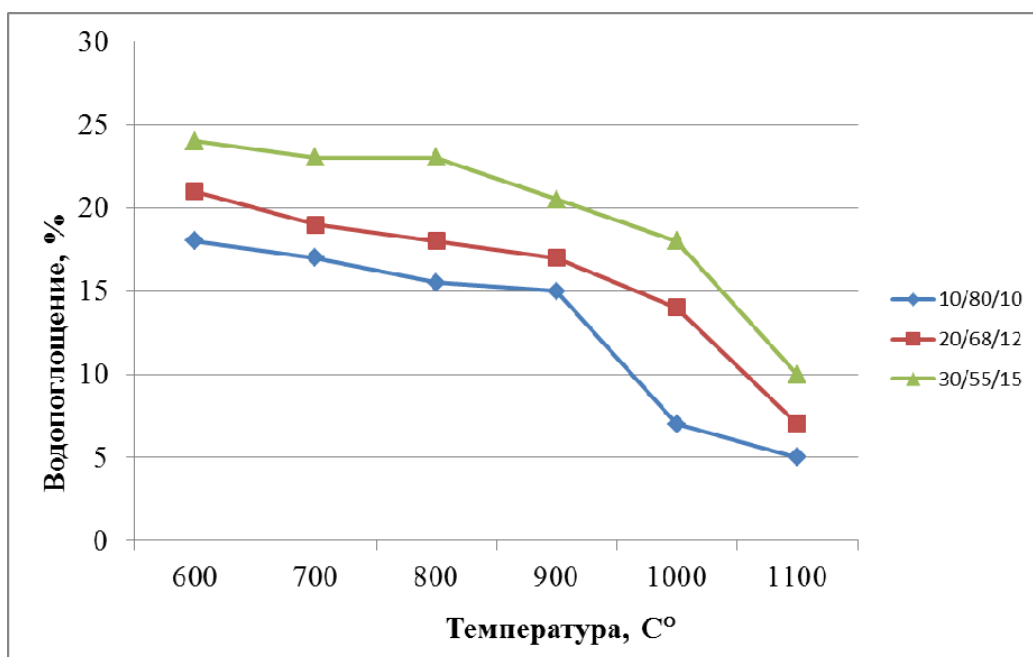


Рис. 3. - Изменение водопоглощения в зависимости от состава шихты (глина/шлам/стеклобой) и температуры обжига

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что прочностные характеристики, плотность образцов с ростом температуры увеличиваются, водопоглощение уменьшается. Активизации процесса спекания способствует присутствие стеклобоя, который, характеризуясь низкой эвтектикой плавления, является инициатором образования жидкой фазы в структуре керамики. Образующейся при обжиге расплав расходуется частично на заполнение крупных пор и обволакивание зерен материала, выступая в роли связующего между частицами керамики [10].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности и целесообразности разработки ресурсосберегающих технологий получения керамики с содержанием в трехкомпонентной шихте

бурового шлама до 30 % при температуре обжига в диапазоне до 1100 °С различной номенклатуры (кирпич, плитка, черепица).

### Литература

1. Кувыкин, Н.А., Бубнов А.Г., Гриневиц В.И. Опасные промышленные отходы // Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2004. - 148 с.
2. 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.
3. Полигон по утилизации и переработке отходов бурения и нефтедобычи: Принципиальные технологические решения. Кн. 3. Разработка принципиальных технологических решений по обезвреживанию и утилизации буровых шламов и нефтезагрязненных песков /под ред. Савельева В.Н. // Сургут: НГДУ, 1996. – 101 с.
4. Дубинецкий В.В., Гурьева В.А. Экологические аспекты утилизации нефтешламов Оренбургской области как вторичных материальных ресурсов // материалы Всероссийской научно-практической конференции - ОГУ, 2012. – С. 2091-2094.
5. Дубинецкий В.В., Гурьева В.А., Вдовин К.М. Буровой шлам в производстве изделий строительной керамики // Строительные материалы, 2015, №4, С. 75-76.
6. Дубинецкий В.В., Гурьева В.А., Вдовин К.М. Применение бурового шлама в качестве отощителя для производства керамического кирпича //

материалы Всероссийской научно-методической конференции –ОГУ, 2014. – С. 145-147.

7. Bolelli G., Cannillo V., Lusvardi T., Manfredini T., Siligardi C., Bartoli C., Loreto A., Valente T. Plasma – sprayed glass-ceramic coatings on ceramic tiles: microstructure, chemical resistance and mechanical properties // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Т.25, №11. – С. 1835-1853.

8. Bessmertny V. S., Krokhin V. P., Panasenko V. A., Drihd N.F., Dyumina P.S., Kolchina O.M. Plasma rod decorating of household glass // Glass and Ceramics. – 2001. – Т. 58. №5-6. – С. 214-215.

9. Зотов С.Н. Исследование влияния различных видов стеклобоя на свойства керамических изделий. Труды НИИСтройкерамики. // М., 1996. Вып. 58. С.24-25.

10. Кетова Г.Б., Пузанов А.И., Пузанов И.С. и др. Проблемы вторичного использования стеклобоя и пути их решения. Сборник. Промышленная экология на рубеже веков. // Пермь, 2001. С. 247-252.

### References

1. Kuvykin, N.A., Bubnov A.G., Grinevich V.I. Opasnye promyshlennye othody. [Hazardous industrial wastes]. Ivan. gos. him.-tehnol. un-t., 2004. 148 p.

2. Zhukov, A.A. Rezul'taty kontrol'no-nadzornoj deyatel'nosti v chasti obrashheniya 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: Upravlenie Rosprirodnadzora, 2012. 6 p.

3. Poligon po utilizacii i pererabotke othodov bureniya i neftedobychi: Principial'nye tehnologicheskie resheniya. Kn. 3. Razrabotka principial'nyh

tehnologicheskikh reshenij po obezvrezhivaniyu i utilizacii burovyyh shlamov i neftezagryaznennyh peskov [Landfill disposal and recycling of drilling and oil production: The principal technological solutions. Bk.3. Working principle of technological solutions for the disposal and recycling of drilling sludge and oil-contaminated sand]. Pod red. Savel`eva V.N. Surgut: NGDU, 1996. 101 p.

4. Dubineckij V.V., Gur`eva V.A. Materialy Vserossijskoj naucno-practicheskoy konferencii. OGU, 2012. pp. 2091-2094.

5. Dubineckij V.V., Gur`eva V.A., Vdovin K.M. Stroitel`nye materialy, 2015, №4, pp. 75-76.

6. Dubineckij V.V., Gur`eva V.A., Vdovin K.M. Materialy Vserossijskoj naucno -metodicheskoy konferencii. OGU, 2014. pp. 145-147.

7. Bolelli G., Cannillo V., Lusvarghi T., Manfredini T., Siligardi C., Bartuli C., Loreto A., Valente T. Journal of the European Ceramic Society. 2005. T.25, №11. pp. 1835-1853.

8. Bessmertny V .S., Krokhin V .P., Panasenko V .A., Drihd N.F., Dyumina P.S., Kolchina O.M. Glass and Geramics. 2001. T. 58. №5-6. pp. 214-215.

9. Zotov S.N. Trudy NIISTrojkeramiki. M., 1996. Vyp. 58. pp.24-25.

10. Ketova G.B., Puzanov A.I., Puzanov I.S. i dr. Problemy vtorichnogo ispol`zovaniya stekloboya i puti ih resheniya. Sbornik. Promyshlennaya jekologiya na rubezhe vekov. [Problems of recycled cullet and solutions. Collection. Industrial Ecology at the turn of the century]. Perm`, 2001. pp. 247-252.