

19. Технология утилизации золошлаковых отходов твердотопливных электростанций : Сотрудничество для решения проблемы отходов [Текст] : материалы III международной конференции / В. В. Соловей, И. А. Воробьева, Т. В. Воловина / – Х., 2006. – С. 142.
20. Элинзон, М. П. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов [Текст] / М. П. Элинзон, С. Г. Васильков. – М. : Стройиздат, 1980. – 223 с.

УДК 691.542: 665.71: 67.08

**Н.С. Цанко**, к. т. н., доцент,  
Харківський національний економічний університет  
імені Семена Кузнеця

## ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ НАФТОХІМІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ЦЕМЕНТУ

Стаття присвячена питанню можливості використання відходів нафто– та газопереробки у виробництві портландцементу. В загальному вигляді розглянуто світовий досвід використання відходів нафтопереробки у виробництві цементу та підтверджено, що це є найбільш екологічно безпечним засобом їх утилізації. Одночасно з вирішенням екологічних проблем забезпечується й ресурсосбереження за рахунок часткової заміни дорогих природних ресурсів відходами нафтовиробництва. Проведено аналіз існуючих екологічних проблем зберігання нафтошламів. Представлені основні результати дослідження складу відходів, а також розглянуто можливість їх використання у якості інтенсифікатора спікання у технології портландцементу. Описано технологію виробництва портландцементу та запропоновано склад сировинних сушішей з додаванням твердих відходів газопереробки. Теоретично розраховано енергію активації розкладання  $\text{CaCO}_3$  при випалі цементу та встановлено, що введення оптимальної кількості добавки знижує енергію на 19,046 кДж/моль, що в подальшому дозволило знизити температуру випалу цементного клінкера на 200 °С. Наведено основні фізико–механічні властивості отриманих цементів. Доведено, що впровадження у виробництво розробленої технології отримання портландцементу є енергоефективним та сприяє вирішенню проблеми екологічної безпеки зберігання відходів нафто– та газопереробки.

**Ключові слова:** нафтопромисловість, відходи, портландцемент, випал, технологія, властивості, інтенсифікатор, енергозбереження.

**Н.С. Цанко. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА.** Статья посвящена вопросу возможности использования отходов нефте– и газопереработки в производстве портландцемента. В общем виде рассмотрен мировой опыт использования отходов нефтепереработки в производстве цемента и подтверждено, что это является наиболее экологически безопасным способом их утилизации. Одновременно с решением экологических проблем обеспечивается и ресурсосбережение за счет частичной замены дорогостоящих природных ресурсов отходами нефтепроизводства. Проведен анализ существующих экологических проблем хранения нефтешламов. Представлены основные результаты исследования состава отходов, а также рассмотрена возможность их использования в качестве интенсификатора спекания в технологии портландцемента. Описана технология производства портландцемента и предложен состав сырьевых смесей с добавлением твердых отходов газопереработки. Теоретически рассчитана энергия активации разложения  $\text{CaCO}_3$  при обжиге цемента и установлено, что введение оптимального количества добавки снижает энергию на 19,046 кДж/моль, что в дальнейшем позволило снизить температуру обжига цементного клинкера на 200 °С. Приведены основные физико–механические свойства полученных цементов. Доказано, что внедрение разработанной технологии получения портландцемента в производство является энергоэффективным и способствует решению проблемы экологической безопасности хранения отходов нефте– и газопереработки.

**Ключевые слова:** нефтепромышленность, отходы, портландцемент, обжиг, технология, свойства, интенсификатор, энергосбережение.

**Постановка проблеми.** Сучасний стан екологічної безпеки України диктує жорсткі вимоги до проблем утилізації промислових відходів, зокрема відходів нафто– та газовидобування. Нафтопромисловість в силу специфіки своєї діяльності є потенційно небезпечною для навколишнього середовища. Це обумовлено токсичністю вуглеводнів, що добуваються, та супутніх їм речовин, які використовуються в технологічних процесах та належать к 3–4 класам небезпеки.

У теперішній час абсолютна більшість країн Євросоюзу виявляють солідарність у тому, що потрібно уникати утворення відходів або використовувати їх для відновлення енергії та матеріалів, бо з екологічної та економічної точки зору це є оптимальним рішенням. Одним з пріоритетних напрямів інноваційних трансформацій в екологічному напрямку в Україні є реформування діяльності по сбору та вторинній переробці

відпрацьованих продуктів нафто– та газовидобування.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Світовий досвід доводить, що цементна промисловість є унікальним та ефективним утилізатором найширшого спектру техногенних відходів – від металургійних шлаків, зол ТЕЦ, опадів очисних споруд, відходів переробки сільхозпродукції, нафти, газу, відходів деревообробки й целюлозно–паперової промисловості до побутового мусору й зношених автомобільних покришок. Вартість утилізації відходів при цьому набагато нижче вартості їх знешкодження на спеціальних установках, які потребують значних капітальних й операційних витрат [1–7].

Переробку техногенних відходів в цементних печах широко використовують у всьому світі. На цементних заводах групи Holcim (Швейцарія), які на протязі останніх 3 років є найбільшим ви-

робником цементу у світі, знаходить широке застосування використання горючих відходів у якості альтернативного палива. При цьому ступінь заміщення традиційних палив альтернативними в середньому складає 20 % [8].

Техногенні відходи не тільки утилізуються, але й використовуються в якості заміників сировинних матеріалів. Наприклад, цементна промисловість Японії визнана найменш енерговитратною у світі. По даним на 2010 р., при виробництві кожної тони японського цементу перероблюється 355 кг відходів [9].

В Україні утилізація відходів на цементному виробництві розвинена слабо й ведеться лише на окремих підприємствах, до числа яких належить ВАТ «Балцем» та ВАТ «Югцемент» [10–12].

Одним з істотних джерел забруднення навколишнього середовища України є нафтошлами. Під нафтошлами розуміють нафтовмісні відходи, що утворюються при видобуванні й підготовці нафти та природного газу, які не знайшли використання.

В процесі експлуатації нафто– та газородовищ неминує утворення нафтошламів, які представляють собою стійкі водонафтові емульсії, властивості яких змінні у часі та залежать від багатьох факторів: газомісності й обводненості свердловин, мінералізації пластових вод, способу видобування, компонентного складу, фізико–хімічних і колоїдно–хімічних властивостей нафти та природного газу, наявності частинок механічних домішок та їх складу, температури та ін. Стійкість таких систем значно підвищується при їх довготривалому зберіганні у відкритих прудах [13–15].

Накопичення та зберігання нафтошламів здійснюється у відкритих земельних резервуарах – нафтошламових амбарах різної конструкції. Ці шламонакопичувачі являють собою істотну загрозу екологічній безпеці, бо не тільки виводять величезні площі із земельного ресурсу, але й забруднюють ґрунтові води, навколишні земельні угіддя та повітря продуктами розпаду вуглеводнів, що складають основну частину нафтошламів. Крім того, шламонакопичувачі небезпечні в пожежному відношенні [16–17]. У зв'язку з ростом вимог до охорони навколишнього середовища проблема утилізації нафтошламів та ліквідації нафтошламових амбаров із року у рік набуває все більше значення.

Розв'язання проблеми зберігання нафтошламів можливе через розробку та впровадження технології використання відходів нафтохімії у якості альтернативного палива або як добавки до складу сировинної суміші при виробництві цементу.

Активізація іноваційного процесу в цій галузі на основі застосування технологій утилізації небезпечних речовин, які відповідні до світових стандартів, буде сприяти зменшенню екологічного навантаження на навколишнє природне середовище й забезпечить вітчизняних товаровиробників високоякісним альтернативним паливом.

#### **Постановка задачі та її вирішення.**

Для реалізації проекту по утилізації нафтовмісних відходів, що накопились на газодобувних підприємствах України (зокрема, у Харківській області) необхідно розробити технологію використання вищезазначених відходів у виробництві портландцементу.

Як робочу гіпотезу висунуте припущення про те, що при нагріванні відходів газопереробки між мінеральними і органічними складовими відходів починаються реакції взаємодії, а продукти реакції інтенсифікуючи діють на реакції розкладання карбонату кальцію, що створює умови для протікання реакцій утворення двокальцієвого силікату при більш низьких температурах, чим при звичайній технології випалу клінкера.

Технічним рішенням, що дозволяє усунути втрати хімічної енергії органічної складових відходів при збереженні переваг від використання відходів газопереробки при випалі клінкера, є використання відходів як компоненту сировинної суміші, що дозволить забезпечити повне спалювання органічної складової відходів, зменшити кількість викидів оксиду вуглецю з газами, що відходять, поліпшити використання хімічної енергії палива, підвищити техніко–економічні показники печі.

Представлені відходи газопереробки досліджувалися методами рентгенофазового та диференційно–термічного аналізу [18]. Для видалення фізичної і хімічної води з мінеральної частини відходи газопереробки були висушені при температурі 100 °С і термооброблені при температурі 1000 °С. У результаті проведених досліджень із залученням рентгенофазового методу аналізу (рис. 1) встановлено, що мінеральна частина відходів газопереробки представлена, в основному, галітом  $\text{NaCl}$  ( $d \cdot 10^{10} = 3.258, 2.882, 1.993, 1.628, 1.453$  м), гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $d \cdot 10^{10} = 3.68, 2.696, 2.516, 2.29, 2.206, 1.883, 1.694, 1.641, 1.598, 1.485, 1.453, 1.348$  м), кварцем  $\text{SiO}_2$  ( $d \cdot 10^{10} = 4.257, 3.343, 2.461, 2.241, 2.134, 1.816, 1.541, 1.387, 1.377, 1.372$  м), діопсидом  $\text{CaMg}(\text{Si}_3)_2$  ( $d \cdot 10^{10} = 4.42, 2.994, 2.952, 2.905, 2.551, 2.219, 1.753$  м) і  $\text{CaSO}_4$  ( $d \cdot 10^{10} = 3.883, 3.503, 2.857, 2.342, 1.873, 1.74, 1.649$  м).

Макроскопічна проба відходів газопереробки являє собою пластичну масу темного, майже чорного кольору, жирну на дотик із специфіч–

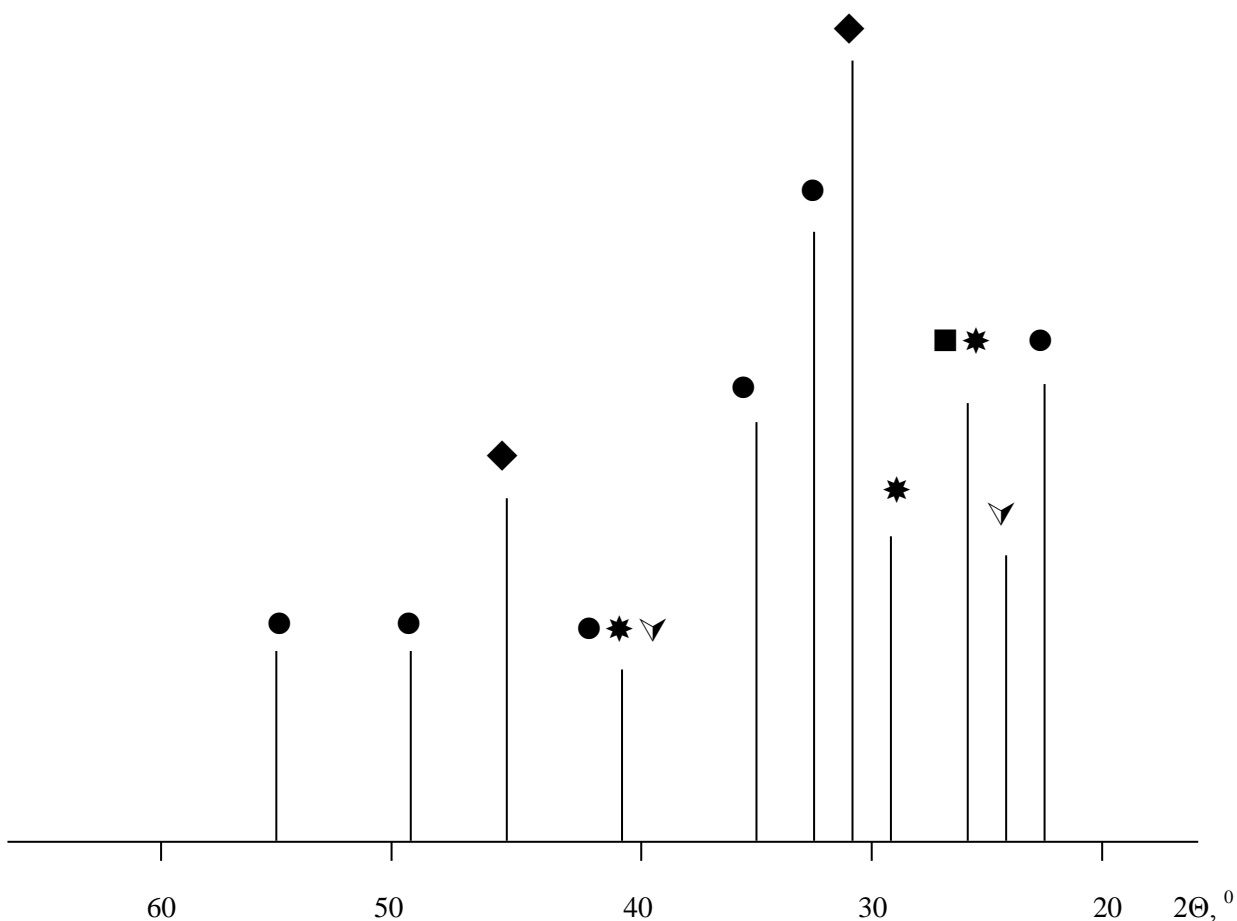


Рис. 1. Штрих – рентгенограма відходів газопереробки, прожарених при температурі 1000 °С.  
 ◆ - NaCl, ● - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■ - SiO<sub>2</sub>, \* - CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ▼ - CaSO<sub>4</sub>

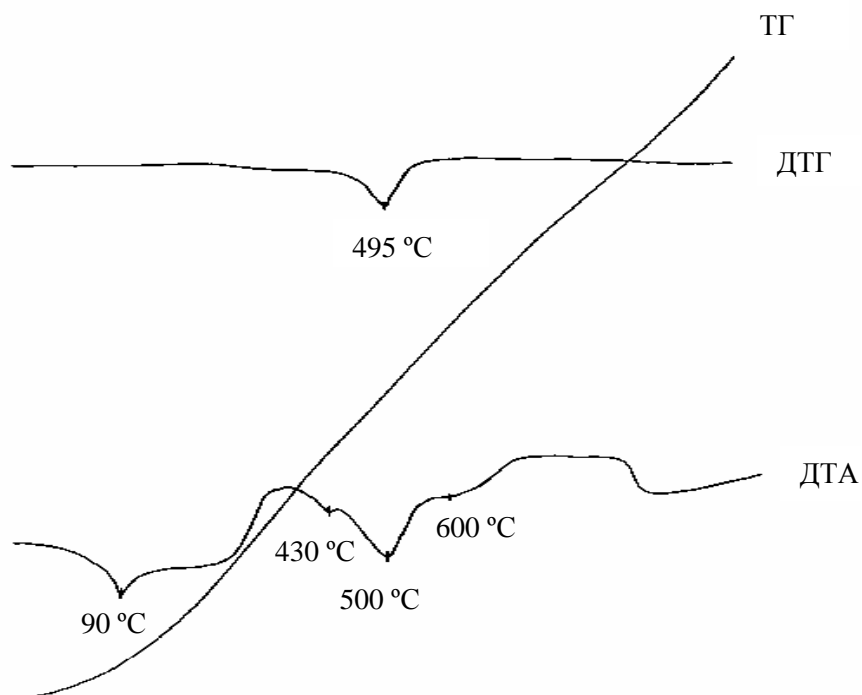


Рис. 2. Криві диференційно–термічного аналізу відходів газопереробки

ним запахом.

У результаті визначення втрат при прожарюванні встановлено, що при температурі 1000 °С зразок утрачає 94,5 – 92,8 мас. % від первісної ваги зразка в залежності від застосованого способу їхньої фільтрації.

Можливість і доцільність використання відходів газопереробки в складі сировинної суміші, визначається, у першу чергу, характером поведінки при нагріванні органічної складової відходів. Для цього сировинні суміші з різною кількістю добавки відходів було досліджено за допомогою комплексного термічного аналізу шламів.

Порівняння результатів комплексного термічного аналізу шламів (криві ДТА, ТГ і ДТГ, рис. 2) показує, що перший низькотемпературний ендотермічний ефект при 90 °С відповідає видаленню адсорбованої вологи, вміст якої складає 2,4 мас. %. Процес термоокиснючої деструкції, що характеризується виділенням газоподібних летучих речовин, знаходиться в області температур 400 – 600 °С, причому максимум цих ефектів приходить на 500 °С і відповідає видаленню приблизно 82 мас. % від маси речовини. Ендотермічний ефект, що приходить на 430 °С відповідає дегідратації гетиту FeOОН з переходом останнього в  $\alpha$  – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Хімічним аналізом твердого газового шламу переробки газового конденсату (дані НДІ "Газа") було встановлено, що початок кипіння настає при 59 °С, в інтервалі температур від 59 до 150 °С випарюється 45 мас. % іптанів; від 150 до 200 °С – 13 мас. % іптанів; від 200 до 300 °С – 27 мас. %; від 300 до 360 °С – 15 мас. % іптанів. Кінцева температура кипіння дорівнює 327 °С. Після цієї температури залишаються лише тяжкі фракції – нафтеніві вуглеводи.

Проведені експериментальні дослідження з долучення рентгенофазового, диференційно-термічного та хімічного аналізу дозволили зробити проміжні висновки, що представлені відходи газопереробки являють собою органомінеральну сировину, мінеральна складова якої складається, в основному, з NaCl, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і CaSO<sub>4</sub>, а органічна – представлена твердими складовими нафтопродуктів, що вигорають при температурах до 600 °С. Доведено, що відходи газопереробки можуть бути використані в якості одного з компонентів сировинної суміші портландцементного клінкера в якості вигоряючої коригувальної добавки.

Портландцементний клінкер є продуктом спікання при випалі сировинної шихти належного складу, що забезпечує перевагу в ньому високоосновних силікатів кальцію. Фізико-хімічною основою технології виробництва є термохімічні

реакції (у твердій фазі), при яких відбувається хімічна взаємодія між вапном і глинистими мінералами. У результаті утворюється клінкер, що містить кальцієві з'єднання – трьох- і двохкальцієві силікати, алюмінати й алюмоферити кальцію. Після охолодження він тонко подрібнюється з невеликою добавкою гіпсу [19–22].

При отриманні портландцементу використовувались наступні сировинні матеріали: крейда; глина бура; піритні недогарки, в якості інтенсифікуючої добавки використовували твердий шлам переробки газового конденсату.

Для дослідження використовувались такі сировинні суміші:

- 1) портландцементна суміш без добавки;
- 2) портландцементна суміш з 5 мас. % добавки;
- 3) портландцементна суміш з 10 мас. % добавки.

Ретельне змішування сировинних матеріалів здійснювалось у лабораторному кульовому млині, де матеріал здригнувався під дією ударів і часткового розтирання здригнувачих тіл, які вільно падають або скочуються всередині барабана. Помел шихт здійснювався за сухим методом впродовж 15–18 год. До залишку на ситі № 006 до 5 мас. %.

Перед випалом сировинні суміші брикетувались на гідравлічному пресі при питомій вазі пресування 50 МПа.

Було проведено термогравіметричне дослідження підготовлених сировинних сумішей, в результаті якого було визначено, що сировинна суміш портландцементу без добавки при нагріванні до 1000 °С поводить себе аналогічно сировинній суміші з 10 мас. % добавки. Ефекти на обох термограмах практично не відрізняються. На термограмі сировинної суміші з 5 мас. % добавки відзначається збільшення термічних ефектів в інтервалі температур 400 – 700 °С, що пов'язане з інтенсивним виділенням органічної фази шламу і інтенсифікацією процесів перетворення сировинних матеріалів. Відзначається поглиблення ефекту при 960 – 980 °С, який відповідає розкладенню CaCO<sub>3</sub>.

Теоретично було визначено енергії активації розкладення CaCO<sub>3</sub> у кожній з наведених сумішей. В результаті проведених розрахунків встановлено, що введення у портландцементну сировинну суміш 5 мас. % добавки твердого шламу переробки газового конденсату знижує енергію активації розкладення CaCO<sub>3</sub> на 19,046 кДж/моль, що може знизити температуру випалу цементного клінкера до 200 °С. Введення збільшеної кількості добавки (10 мас. %) не є ефективним, тому що вона знов підвищує енергію активації.

Отримані сировинні суміші випалювались у криптоловій печі при температурах 1200–1450°C у залежності від кількості добавки з ізотермічними витримками:

при 900 °С – 1 годину (для повного розкладення CaCO<sub>3</sub>);

при max температурі – 2 години (для повного протікання твердофазових реакцій утворення основних клінкерних мінералів).

Отримані портландцементні клінкери були досліджені за допомогою рентгенофазового аналізу.

Встановлено, що в отриманих клінкерах переважною фазою, є Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> ( $d \cdot 10^{10} = 5.95, 3.035, 2.778, 2.61, 2.325, 2.187, 1.936, 1.766, 1.63, 1.544$  м). Присутні також фази: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ( $d \cdot 10^{10} = 5.52, 3.88, 2.778, 2.746, 2.187, 1.98, 1.63$  м); Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ( $d \cdot 10^{10} = 2.778, 2.693, 1.555$  м); Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub> ( $d \cdot 10^{10} = 2.778, 2.61, 2.056$  м).

Слід відзначити, що клінкер портландцементу без добавки аналогічний клінкеру портландцементу з 10 мас. % добавки твердого шламу переробки газового конденсату.

Для клінкера з 5 мас. % добавки твердого шламу переробки газового конденсату відзначається значне збільшення піків, характерних для основних клінкерних мінералів, що свідчить про інтенсифікацію процесів газоутворення.

Фізико–механічні випробовування отриманих цементів відбувалися за методикою М.І.Стрелкова у малих зразках [10], результати яких наведено у табл. 1.

Із проведених досліджень встановлено, що розроблені цементи відносяться до гідравлічних в'язучих матеріалів з водоцементним відношенням 0,27 – 0,34, терміном тужавіння – початок від 4 до 50 хв., кінець від 7 до 140 хв. – і мають марку "400". Найкращі фізико–механічні властивості має портландцемент з 5% добавки твердого шламу переробки газового конденсату, який за своїми властивостями перевищує портландцемент без добавки. Крім того, температура випалу клінкеру такого цементу складала 1200°C, на відміну від клінкеру портландцементу без добавки (1400 °С), що значно скорочує енерговитрати при випалі цементу.

Таблиця 1

Фізико–механічні властивості цементів

Склад цементу	В/Ц		Терміни тужавіння, хв..				Міцність на стиск, Мпа, у віці	
	Без гіпсу	З гіпсом	Без гіпсу		З гіпсом		28 діб	
			початок	кінець	початок	кінець	Без гіпсу	З гіпсом
Портландцемент без добавки	0,29	0,29	4	7	44	80	41	46
Портландцемент з 5 мас. % добавки	0,32	0,34	5	9	50	140	41	48
Портландцемент з 10 мас. % добавки	0,27	0,29	6	10	48	95	38	44

**Висновки.** Розроблено технологію використання відходів нафтохімії у виробництві портландцементу. Встановлено, що введення 5 мас. % відходів газопереробки у сировинну суміш при випалі портландцементу є енергоефективним з точки зору інтенсифікації процесу клінкероутворення при більш низькій температурі. Зниження температури випалу клінкеру на 200 °С без втрат якісних показників портландцементу свідчить, що впровадження розробленої технології у промислове виробництво портландце-

менту є економічно доцільним з точки зору економії витрат на паливо.

Використання нафтохімічних відходів у вітчизняному цементному виробництві дозволить вирішити такі глобальні задачі, як захист навколишнього середовища від впливу небезпечних відходів; забезпечити раціональне використання нафторесурсів; уникнути додаткових витрат на ліквідацію наслідків від забруднення навколишнього середовища відходами нафтохімії та загалом підвищити рівень екологічної безпеки регіонів та країни вцілому.

**Література**

1. Здоров А. И. Внедрение энергосберегающих технологий на цементных заводах в Украине [Текст] / А. И. Здоров // Цемент. – 2013. – № 3 – С. 11 – 12.  
 2. Фридман И. А. Использование отходов углеобогащения и нефтехимии в производстве цемента [Текст] / И. А. Фридман, М. Н. Бикбау, В. Е. Каушанский, Г. К. Варбашев // Цемент. – 2009. – № 12. – С. 3 – 4.

3. Бутт Ю. М. Портландцементный клинкер [Текст] / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М.: Стройиздат, 1987. – 253 с.
4. Государственный научно–исследовательский институт «Укрдицемент» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://ukrdicement.com/stati/k-probleme-utilizatsii-otchodov-v-tsementnoy-promishlennosti>
5. Пащенко А. А. Вяжущие материалы [Текст] / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – К.: Вища школа, 2005. – 304 с.
6. Большая Энциклопедия Нефти Газа [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id186040p1.html>
7. Никифоров О. В. Оборудование и технология цементной промышленности России [Текст] / О. В. Никифоров // Цемент и его применение. – 2008 – № 5. – с. 83 – 84.
8. Хайдаров Р. Ф. Нефтешламы. Методы переработки и утилизации: монография [Текст] / Ф. Р. Хайдаров, Р. Н. Хисаев, В. В. Шайдаков, Л. Е. Каитанова. – Уфа, 2003. – 74 с.
9. Шубин В. И. Цементная промышленность России. Проблемы производства и потребления цемента [Текст] / В. И. Шубин // Цемент и его применение. – 2004. – № 6. – С. 7 – 19.
10. Ерохин Ю. Ю. Утилизация нефтесодержащих отходов в цементных печах [Текст] / Ю. Ю. Ерохин // Цемент и его применение. – 2007. – № 6. – С. 9 – 14.
11. Нагорнов С. А. Повышение эффективности утилизации нефтешламов клинкера [Текст] / С. А. Нагорнов, С. В. Романцова, В. В. Остриков // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2002. – № 1. – С. 31–32.
12. Брызгина Е. Ю. Утилизация нефтесодержащих отходов на цементном производстве [Текст] / Е. Ю. Брызгина, Р. Р. Насыров // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10–6. – С. 1200–1202
13. Микульский В. Г. Строительные материалы. Материаловедение и технология [Текст] / В. Г. Микульский, Г. И. Горчаков, В. В. Козлов. – М.: Наука, 2002. – 278 с.
14. Горелов В. И. Комплексная оценка стран мира по уровню развития [Текст] / В. И. Горелов, Д. В. Евстегнев, Т. Н. Ледацева // Московский оценщик. – 2003. – № 5. – С. 18–23
15. Дубов И.В. Многоуровневая система решения проблемы использования отходов [Текст] / И.В. Дубов. – М.: «Универсум», 1995 – 322 с.
16. Химическая технология твердых горючих ископаемых [Текст] : учеб. пособие / под ред. Г. Н. Макарова. – М.: Химия, 1986. – 496 с.
17. Исследование процессов коксования отходов углеобогащения [Текст] / В. Л. Приходченко, Е. А. Слащева, Н. В. Коваль // Геотехническая механика. – 2010. – № 92. – С. 103 – 110.
18. Химическая технология вяжущих материалов [Текст] : учеб. / под ред. В. В. Тимашева. – М.: Высшая школа, 1980. – 375 с.
19. Кузнецова Т. В. Физическая химия вяжущих материалов [Текст] / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1999. – 194 с.
20. Кузнецова Т. В. Современные представления о процессах формирования портландцементного клинкера [Текст] / Т. В. Кузнецова, Л. М. Грикевич // Цемент. – 2013. – №3. – С.24 – 31.
21. Алексеев В. А. Технология производства цемента [Текст] / В. А. Алексеев. – М.: Высшая школа, 1980. – 266с.
22. Чаус К. В. Технология производства строительных материалов, изделий и конструкций [Текст] / К. В. Чаус, Ю. Д. Чистов, Ю. В. Лабзина. – М.: Стройиздат, 1988 – 203с.