

# СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 666.712:622.333 – 229.88

*СКРИПНИКОВА НЕЛЛИ КАРПОВНА, докт. техн. наук, профессор,  
nks2003@mail.ru*

*ЛИТВИНОВА ВИКТОРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА, канд. техн. наук, доцент,  
victorisain@mail.ru*

*ВОЛОКИТИН ГЕННАДИЙ ГЕОРГИЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,  
vvg-tomsk@mail.ru*

*ЛУЦЕНКО АЛЕКСАНДР ВАЛЕРЬЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент,  
lucenko@myttk.ru*

*ВОЛОКИТИН ОЛЕГ ГЕННАДЬЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент,  
volokitin\_oleg@mail.ru*

*СЕМЕНОВЫХ МАРК АНДРЕЕВИЧ, студент,  
markik90@gmail.com*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2,*

## ОБЖИГОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Представлены результаты исследования алюмосиликатных отходов нефтедобывающей промышленности для использования в производстве керамических изделий. Определены физико-механические показатели полученных образцов. Образцы, изготовленные из смеси глины и алюмосиликатных отходов, обладают прочностью при сжатии 14–16 МПа, т. е. могут быть использованы как конструкционные материалы. Исследования фазового состава показали, что в полученных образцах образуются анортито- и муллитоподобные соединения, которые увеличивают физико-механические характеристики керамических изделий.

**Ключевые слова:** строительные материалы; керамические изделия; прочность; алюмосиликатные отходы; водопоглощение.

*NELLI K. SKRIPNIKOVA, DSc, Professor,  
nks2003@mail.ru*

*VIKTORIA A. LITVINOVA, PhD, A/Professor,  
victorisain@mail.ru*

*GENNADIY G. VOLOKITIN, DSc, Professor,  
vvg-tomsk@mail.ru*

© Скрипникова Н.К., Литвинова В.А., Волокитин Г.Г., Луценко А.В., Волокитин О.Г., Семеновых М.А., 2017

*ALEKSANDR V. LUTSENKO, PhD, A/Professor,  
lucenko@myttk.ru*

*OLEG G. VOLOKITIN, PhD, A/Professor,  
volokitin\_oleg@mail.ru*

*MARK A. SEMENOVYKH, Student,  
markik90@gmail.com*

*Tomsk State University of Architecture and Building,  
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

## **FIRED CONSTRUCTION MATERIALS BASED ON ALUMINO-SILICATE WASTES OF OIL-EXTRACTING INDUSTRY**

The paper presents research results on the utilization of alumo-silicate wastes of oil-extracting industry for the production of ceramic products. Mechanical-and-physical properties of obtained specimens are detected. Specimens fabricated from the mixture of clay and alumo-silicate wastes possess 14–16 MPa compressive strength and can be used as construction materials. Investigations of the phase composition show that anorthite and mullite compositions are formed in the obtained specimens which improve the mechanical-and-physical properties of ceramic products.

**Keywords:** construction materials; ceramic products; dispersion; strength; alumo-silicate waste; water absorption.

Рост объемов строительства обуславливает увеличение потребности в стеновых материалах, в том числе керамических. Однако в современных условиях требуется не только увеличивать объем производства, но и обеспечивать повышение качества и конкурентоспособности керамической продукции. Но запасы высокопластичных глин для производства керамических изделий повсеместно истощаются, что приводит к вовлечению в производство низкосортных суглинков и техногенных отходов.

Поэтому с целью получения строительных керамических изделий нами были исследованы техногенные отходы бурения нефтедобывающей промышленности [1, 2, 14]. Основными видами технологических отходов, образующихся при бурении нефтяных скважин, являются буровой шлам и нейтральный грунт. Химический состав бурового шлама содержит: оксид кремния  $\text{SiO}_2$  – 38,40 %; оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,19 %; оксид кальция  $\text{CaO}$  – 19,63 %; оксид магния  $\text{MgO}$  – 2,41 %; оксид серы  $\text{SO}_3$  – 2,27 %; оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10,2 %. Химический состав нейтрального грунта содержит: оксид кремния  $\text{SiO}_2$  – 38,40 %; оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2,83 %; оксид кальция  $\text{CaO}$  – 19,86 %; оксид магния  $\text{MgO}$  – 2,25 %; оксид серы  $\text{SO}_3$  – 2,80 %; оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8,16 %. Из представленных данных видно, что химические составы бурового шлама и нейтрального грунта идентичны с химическим составом глин. Данные техногенные отходы относятся к сырью с повышенным содержанием оксида кальция ( $\text{CaO} > 19,0\%$ ) [4–6, 10, 14].

При выполнении работы из высушенных и измельченных проб сырьевых материалов полусухим способом формования (формовочная влажность смеси составляла 10 % от общей массы) были отформованы образцы разме-

ром 50×50×20 мм. Термическая обработка образцов проводилась в лабораторной муфельной печи при температуре 950–1000 °С [3, 9]. В таблице приведены соотношения составов 6 образцов, на которых были проведены исследования. Анализ физико-механических свойств образцов показывает, что введение в состав глины алюмосиликатных отходов нефтедобывающей промышленности в количестве 25–75 % позволяет снизить плотность керамических изделий до 1744 кг/см<sup>3</sup>. При 100%-м содержании алюмосиликатных отходов происходит снижение плотности до 2100 кг/см<sup>3</sup>.

**Физико-механические показатели керамических образцов  
в зависимости от состава**

№ п/п	Состав, %	$R_{сж}$ , кгс/см <sup>2</sup> (МПа)	$W$ , %	$\rho$ , кг/см <sup>3</sup>
1	Грунт – 25 Глина – 75	108,0 (10,8)	13,69	2600
2	Грунт – 50 Глина – 50	144,0 (14,4)	9,82	2370
3	Шлам – 75 Глина – 25	76,0 (7,6)	18,49	1744
4	Шлам – 25 Глина – 75	60,0 (6,0)	13,95	2020
5	Шлам – 50 Глина – 50	128,0 (12,8)	4,81	2429
6	Шлам – 100	160,0 (16,0)	25,93	2070
7	Грунт – 100	136,0 (13,6)	8,06	2140
8	Глина – 100	313,40 (31,34)	14,1	2900

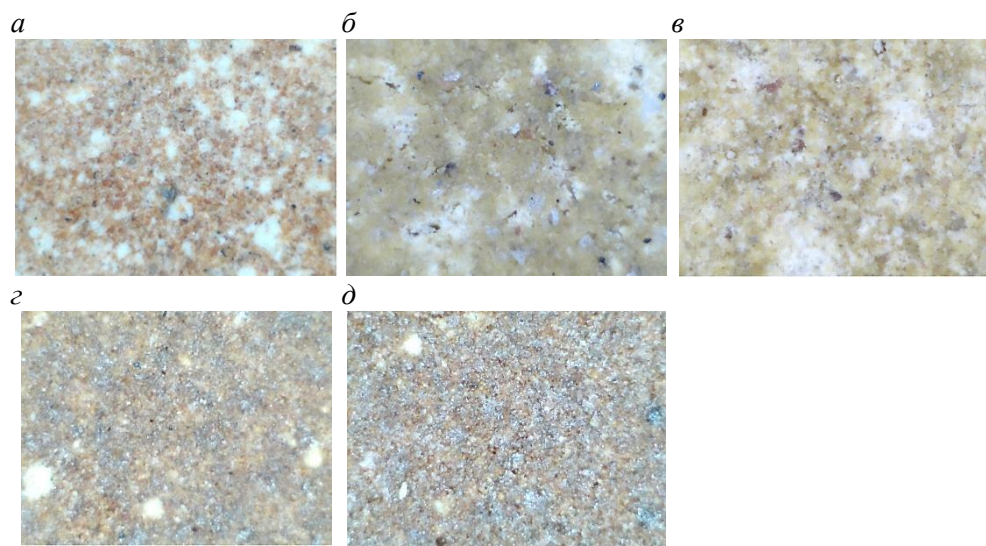
Плотность влияет на водопоглощение и прочность при сжатии. По водопоглощению предпочтительными являются образцы с содержанием нейтрального грунта до 50 %, в котором  $W = 9,82$  % и 50 % бурового шлама, в котором  $W = 4,81$  %. Из представленных данных таблицы следует, что содержание грунта в сырьевой смеси не должно превышать 50 %, т. к. прочностные показатели резко снижаются.

Использование отходов нефтедобывающей промышленности в виде шламов показало его максимальную прочность при сжатии (12,8 МПа). Увеличение содержания шлама в смеси более 50 % является нецелесообразным.

Изменение плотности показало, что при обжиге керамических материалов, изготавливаемых из сырья различного химико-минералогического состава, образуются поры различных конфигураций и размеров. Одним из факторов образования пористой структуры являются процессы образования высокотемпературных кристаллических фаз и собирательная рекристаллизация, т. е. рост кристаллов и превращение наиболее мелких кристаллов в крупные. В результате этих процессов образуются тонкие сквозные пористые поры различных размеров. Размер сквозных пор определяется природой кристаллизую-

щихся фаз, источниками образования этих фаз, а также размерами кристаллов, количеством и свойствами стеклофазы, содержащейся в системе [8, 9].

Из представленных данных на рисунке и таблице следует, что наименьшей пористостью обладают образцы со 100%-м содержанием глины, т. к. плотность глины составляет  $2900 \text{ кг/см}^3$ . При введении в образцы, содержащие 100 % глины, шлама и грунта в количестве 50 %, происходит снижение плотности. Это связано с увеличением пористости, т. к. происходят процессы декарбонизации карбонатной составляющей, входящей в состав отходов.



Микрофотографии исследуемых образцов:

*a* – глина 100 %; *б* – шлам 100 %; *в* – шлам 50 %, глина 50 %; *г* – грунт 100 %; *д* – грунт 50 %, глина 50 %

От указанных характеристик зависит такая качественная характеристика, как водопоглощение. Дальнейшее повышение содержания карбонатных отходов в сырьевой смеси снижает общую прочность готовых керамических изделий. Это связано с избытком непластичной составляющей, а также переизбытком карбоната кальция, что ведет к уменьшению образования волластонита с преобладанием высококальциевых силикатов и свободного оксида кальция. Важным для объяснения физико-механических свойств являются физико-химические процессы, протекающие при получении обжиговых керамических образцов с различными видами отходов.

Исследования фазового состава образцов проводились путем рентгенофазового анализа (РФА) после обжига. Из данных РФА было определено, что образец, состоящий из 100 % глины, представлен следующими фазами: кварц  $\text{Si}_2\text{O}$  ( $d = 0,3342; 0,1824; 0,4250 \text{ нм}$ ); анортит  $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$  ( $d = 0,3208 \text{ нм}$ ); силлиманит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2$  ( $d = 0,2770; 0,2121 \text{ нм}$ ). Образец, состоящий из 100 % шлама, представлен следующими фазами: мелилит  $\text{Ca (Al, Mg, Si) Si}_2\text{O}$ , анортит  $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$ , каолинит  $\text{Al}_2[\text{OH}]_2 (\text{Si}_2\text{O}_3)$  с межплоскостными расстояниями

( $d = 0,2876; 0,3739$  нм); кварц  $\text{Si}_2\text{O}$  ( $d = 0,3327; 0,1824; 0,4250$  нм); волластонит  $\text{CaO SiO}_2$  ( $d = 0,2998; 0,3079; 0,1759; 0,3493$  нм); кальцит  $\text{CaCO}_3$  ( $d = 0,3028$  нм); диопсид  $\text{CaO MgO 2SiO}_2$  ( $d = 0,2998$  нм). Образец, содержащий 50 % шлама и 50 % глины, представлен следующими фазами: кварц  $\text{Si}_2\text{O}$  ( $d = 0,3314; 0,4230; 0,1824$  нм), анортит  $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$  ( $d = 0,2979; 0,2988; 0,3187; 0,3209; 0,2550; 0,2885; 0,4040$  нм); волластонит  $\text{CaO SiO}_2$  ( $d = 0,3314; 0,2979$  нм). Образец, состоящий из 100 % грунта, представлен следующими фазами: кварц  $\text{Si}_2\text{O}$  ( $d = 0,4230$  нм), анортит  $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$  ( $d = 0,3181; 0,4040$  нм); волластонит  $\text{CaO SiO}_2$  ( $d = 0,3302; 0,2714$  нм); диопсид  $\text{CaO MgO 2SiO}_2$  ( $d = 0,3440$  нм); каолинит  $\text{Al}_2[\text{OH}]_2 (\text{Si}_2\text{O}_3)$  ( $d = 0,3590$  нм); монтмориллонит  $\text{Al}_2[\text{OH}]_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) m\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 0,3590$  нм). Образец, содержащий 50 % грунта и 50 % глины, представлен следующими фазами: кварц  $\text{Si}_2\text{O}$  ( $d = 0,3364$  нм), анортит  $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2$  ( $d = 0,3364; 0,3198; 0,4040$  нм); волластонит  $\text{CaO SiO}_2$  ( $d = 0,2714; 0,2979$  нм); диопсид  $\text{CaO MgO 2SiO}_2$  ( $d = 0,4171$  нм); каолинит  $\text{Al}_2[\text{OH}]_2 (\text{Si}_2\text{O}_3)$  ( $d = 0,4332$  нм); монтмориллонит  $\text{Al}_2[\text{OH}]_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) m\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 0,3198; 0,2488$  нм); муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $d = 0,5373$  нм).

Исходя из данных РФА в этих образцах образуются анортито-и муллитоподобные соединения, которые увеличивают физико-механические характеристики. При введении в состав 100 % глины шлама и грунта в количестве 50 % значительно увеличивается содержание анортита. Анортитоподобные соединения имеют волокнистую структуру, которая армирует силикатные соединения, и таким образом создается каркас, за счет которого увеличиваются прочностные показатели.

Прочностные показатели можно объяснить тем, что в состав сырья входит большое количество легкоплавких соединений, которые способствуют образованию первичного расплава, начиная с температуры  $600^\circ\text{C}$ , и, как следствие, данный расплав омывает более тугоплавкие фракции. Кроме того, образующийся первоначальный расплав способствует образованию алюмосиликатов, придающих прочностные характеристики керамическим изделиям. Строение силикатных расплавов и факторов, управляющих этим строением, муллитизирующее действие добавок щелочных и щелочноземельных оксидов при обжиге алюмосиликатной смеси приводит к взаимодействию с кремнеземом. В результате в расплаве наряду с комплексами  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  образуются комплексы  $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$  и  $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ . Образование комплексных алюмосиликатных соединений приводит к получению спекшейся массы, обогащенной анортитовыми соединениями с включениями муллитовых, кварц- и стеклосодержащих компонентов [7, 11, 12, 15].

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования отходов нефтяных месторождений в производстве керамических изделий. У полученных образцов происходит снижение плотности сырьевой массы до  $2100 \text{ кг/см}^3$ , повышение прочности до  $16,0 \text{ МПа}$  при 100%-м содержании алюмосиликатных отходов. По водопоглощению предпочтительными являются образцы с содержанием алюмосиликатных отходов до 50 %, при котором водопоглощение составляет 4,81 %. Использование отходов способствует улучшению экологической обстановки и повышению рациональности использования природных ресурсов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Использование золошлаковых отходов* для получения различных видов строительных материалов / Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев, В.А. Литвинова, П.В. Космачев, М.А. Семеновых // *Строительные материалы*. – 2015. – № 1. – С. 1–4.
2. *Процессы формирования структуры керамического кирпича* на основе алюмосиликатных отходов / Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев, А.В. Луценко, В.А. Литвинова // *Перспективные материалы в строительстве и технике*. – 2015. – С. 506–508.
3. *Обжиговые стеновые материалы* с использованием алюмосиликатных отходов / Н.К. Скрипникова, В.А. Литвинова, А.В. Луценко, М.А. Семеновых // *Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении* : Межд. сб. науч. трудов СТРОИСИБ-2017. – 2017. – С. 249–253.
4. *Грошев, И.А.* Разработка составов масс для получения фасадной керамики из сырьевых материалов Казахстана / И.А. Грошев, А.И. Исмаилов // *Стекло и керамика*. – 2015. – № 6. – С. 29–33.
5. *Котляр, В.Д.* Технологические особенности опок как сырья для стеновой керамики / В.Д. Котляр, К.А. Лапунова // *Изв. вузов. Строительство*. – 2009. – № 11–12. – С. 25–31.
6. *Ни, Л.П.* Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства / Л.П. Ни, О.Б. Халяпина. – Алма-Ата : Наука, 2008. – 247 с.
7. *Павлов, В.Ф.* Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М. : Стройиздат, 1977. – 240 с.
8. *Августинник, А.И.* Керамика / А.И. Августинник. – 2-е, изд., перераб. и доп. – Л. : Стройиздат, 1975. – 592 с.
9. *Управление качеством строительной теплоизоляционной керамики* путем проектирования состава масс / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, В.И. Верещагин, И.Б. Ревва // *Строительные материалы*. – 2009. – С. 31–34.
10. *Volland, S.* Lightweight aggregates produced from sand sludge and zeolitic rocks / S. Volland, J. Brötz // *Construction and Building Materials*. – 2015. – June. – № 85. – P. 25.
11. *Bender, W.* Vom Ziegelgott zum Industrieelektroniker / W. Bender // *Boon*. – 2004. – P.436.
12. *Вакалова, Т.В.* Рациональное использование природного и техногенного сырья в керамических технологиях / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков // *Строительные материалы*. – 2009. – С. 35–38.
13. *Выбор компонентов керамических масс* с учетом фазово-минерального состава и термодинамических характеристик / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин, Ю.В. Селиванов, Н.Н. Королькова // *Строительные материалы*. – 2009. – С. 230–233.
14. *Мустафин, Н.Р.* Клинкерная керамика на основе кремнеземистого сырья и техногенных отходов / Н.Р. Мустафин, Г.Д. Ашмарин // *Строительные материалы*. – 2009. – С. 254–255.
15. *Верещагин, В.И.* Моделирование структуры и оценка прочности строительной керамики из грубозернистых масс / В.И. Верещагин, А.Д. Шильцина, Ю.В. Селиванов // *Строительные материалы*. – 2009. – С. 236–239.

## REFERENCES

1. *Skripnikova N.K., Yur'ev I.Y., Litvinova V.A., Kosmachev P.V., Semenovych M.A.* Ispol'zovanie zoloshlakovykh otkhodov dlya polucheniya razlichnykh vidov stroitel'nykh materialov [Bottom ash waste in construction materials production]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 1. Pp. 1–4. (rus)
2. *Skripnikova N.K., Yur'ev I.Y., Lutsenko A.V., Litvinova V.A.* Protsessy formirovaniya struktury ceramicheskogo kirpicha na osnove alumosilikatnykh otkhodov [The structural formation of ceramic brick based on alumo-silicate waste]. *Proc. Int. Sci. Conf. of Young Scientists 'Advanced Materials in Construction and Engineering'*. 2015. Pp. 506–508. (rus)
3. *Skripnikova N.K., Litvinova V.A., Lutsenko A.V., Semenovych M.A.* Obzhigovye stenovye materialy s ispol'zovaniem alumosilikatnykh otkhodov [Fired wall materials based on alumo-silicate waste]. *Coll. Papers STROISIB-2017 Int. Sci. Tech. Conf. 'Effective Procedures and Technologies in Construction Materials Science'*. 2017. Pp. 249–253. (rus)

4. Groshev I.A., Ismailov A.I. Razrabotka sostavov mass dlya polucheniya fasadnoi ceramiki is syr'evykh materialov Kazakhstana [The development of mass compositions for facade ceramics made of raw materials of Kazakhstan]. *Glass and Ceramics*. 2015. No. 6. Pp. 212–215. (rus)
5. Kotlyar V.D., Lapunova K.A. Tekhnologicheskie osobennosti opok, kak syr'ya dlya stenovoi ceramiki [Technological properties of puzzolana as raw material for ceramic wall production]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2009. No. 12. Pp. 25–31. (rus)
6. Ni L.P., Xalypina O.B. Physico-khimichskie svoystva syr'ey i productov glinozemnogo proizvodstva [Physicochemical properties of raw materials and products of alumina production]. Alma-Ata: Nauka Publ., 2008. 247 p. (rus)
7. Pavlov V.F. Physico-khimichskie osnovy obziga izdelii stroitel'noi ceramiki [Physicochemical bases of firing building ceramics products]. Moscow: Stroyizdat Publ., 1977. 240 p. (rus)
8. Avgustinnik A.I. Ceramika [Ceramics]. Leningrad: Stroyizdat Publ., 1975. 592 p. (rus)
9. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Vereshchagin V.I., Revva I.B. Ypravlenie kachestvom stroitel'noi teploizolyatsionnoi ceramiki putim proectirovaniya sostava mass [Quality management of construction insulating ceramics by designing mass composition]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2009. Pp. 31–34. (rus)
10. Volland S., Brötz J. Lightweight aggregates produced from sand sludge and zeolitic rocks. *Construction and Building Materials*. 2015. No. 85. P. 25.
11. Bender W. Vom Ziegelgott zum Industrieelektroniker. Boon. 2004. P.436.
12. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M. Rastional'noe ispol'zovanie prirodnogo i texnogenno go syr'ya v ceramicheskix texnologiyax [Rational use of natural and anthropogenic raw materials in ceramic technology]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2009. Pp. 35–38. (rus)
13. Shil'tsina A.D., Vereshchagin V.I., Selivanov Y.V., Korol'kova N.N. Vybora komponentov keramicheskikh mass s ucheto m fazovo-mineral'nogo sostava i termofizicheskikh kharakteristik [Selection of ceramic mix components with regard to phase and mineral composition and thermophysical characteristics]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2009. Pp. 230–233. (rus)
14. Mystaphin N.R., Ashmarin G.D. Klinkernaya keramika na osnove kremnezemistogo syr'ya i tekhnogennykh otkhodov [Clinker ceramics based on siliceous raw materials and industrial waste]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2009. Pp. 254–255. (rus)
15. Vereshchagin V.I., Shil'tsina A.D., Selivanov Y.V. Modelirovanie struktury i otsenka prochnosti stroitel'noi keramiki iz grubozernistykh mass [Structure modeling and strength evaluation of coarse-grained building ceramics]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2009. Pp. 236–239. (rus)