

Мұнай шламы қосылған цемент композицияларының гидратация процесінің ерекшеліктері

¹*ЧИНАКУЛОВА Айгерим Нурланқызы, докторант, aigera_chinakulova@mail.ru,

¹НИЯЗБЕКОВА Римма Калманбаевна, т.ғ.д., мұғалім, rimma.n60@mail.ru,

²МУХАМБЕТОВ Габит Мухамбетович, э.ғ.д., бас директор, seo@ksm.kz,

³ОСПАНОВА Наргиза Максұтовна, магистр, nargizaospanova@gmail.com,

¹«С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті» КеАҚ, Қазақстан, Астана, Жеңіс даңғылы, 62,

²Қазақстан стандарттау және метрология институты, Қазақстан, Астана, Мәңгілік Ел даңғылы, 11,

³EcoSocio Analysts LLC, Қазақстан, Алматы, Панфилов көшесі, 55,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Мұнай өнімдерінің қалдығы болып келетін мұнай шламы бар цемент композицияларының қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Атмосфераның ластануына себептердің бірі мұнай өңдіруде көп мөлшердегі қалдықтардың және газының бөлінуі болып отыр. Еліміздегі «Атырау мұнай өңдеу зауытының» соңғы үш жылдықтағы қалдықтары бағаланған. Мұнай шламын шикізат ретінде пайдалану экологиялық және экономикалық әсерге қол жеткізудің ұтымды жолдарының бірі болып табылады. Зерттеу жұмысында мұнай шламымен дайындалған цемент пасталарының физика-химиялық зерттеу нәтижелері, гидратациялану дәрежесі келтірілген.

Кілт сөздер: цемент композициялары, мұнай шламы, гидратациялану дәрежесі, қоспалар, цементтің беріктігі, экологиялық әсер, көмірқышқыл газының шығарындылары, қауіпті қалдықтар, екіншілік шикізат, портландцемент, цемент гидратациясы.

Кіріспе

Мұнай шламы шикі мұнайды барлау, өндіру, тасымалдау, сақтау және өңдеу кезінде пайда болатын қою, тұтқыр, өңделуі қиын болып келетін қоспа. Бұл тұнба қауіпті қалдықтардың бірі болып саналғандықтан, жүздеген гектарды басып алуға және айтарлықтай қауіпті аймақтарды құруға әкеледі [1]. Қазақстан 2021 жылғы мәлімет бойынша 83,4 млн тонна мұнай және конденсат өндіруі қажет болған [2]. Төмендегі 1-суретте Атырау мұнай өңдеу зауытының соңғы үш жылда түзілген қалдықтарының мөлшері келтірілген. Қалдықтардың қауіптілік класы А (янтарный), ал тығыздығы 1,07-1,40 т/м³ аралығында. Атырау мұнай өңдеу зауыты утилизация типін нақты көрсетпейді, басқа пайдаланушыларға ұсынады. Бұл өз кезегінде қалдықтардың қараусыз қалғанын, қоршаған ортаға зиянын көрсетеді.

Мұнай шламының қауіптілігін жою үшін әр түрлі утилизациялау әдістері зерттелді, бірақ олар осы қалдықтардан ауыр металдарды жоюға шектеулі түрде ғана әсер етті [3]. Сонымен қатар, қалдықтардың мөлшерінің көп және оны өңдеу әдістері қымбаттылығына байланысты

қалдықтарды тұрақты қайта өңдеуге көшуді ынталандырады. Екінші жағынан, соңғы жылдары цементтің құрылыстағы маңыздылығына байланысты бұл материалға нарықтағы сұраныс артты. 2019 жылы әлемдік цемент өндірісі 4,1 млрд тоннаға бағаланады [4]. Бұл өндіріс табиғи ресурстардың сарқылуы және көмірқышқыл газының (CO₂) шығарындылары сияқты бірнеше мәселелермен байланысты. Дегенмен, 1 тонна цемент өндіру үшін 1,7 тоннадан 1,8 тоннаға дейін шикізатпен қамтамасыз ету қажет. Сонымен қатар, цемент өндірісі ірі CO₂ өндірушілерінің бірі болып саналады [5]. Мысалы, 1 тонна цемент өндіруде шамамен 0,7 т CO₂ бөлінеді [6]. Осы және басқа да кемшіліктер тұрақты цемент өндірісіне көшуді талап етеді. Мұнай шөгінділерін өңдеуге тұрақты түзетуді ұсынатын цемент өндірісінің балама жетілдірілуінің бірі осы қалдықтарды цемент композицияларына қосу болып табылады [7-9]. Бұл қалдықтарды цемент шикізатымен біріктіру цемент матрицаларында ауыр металдардың инкапсуляциясына әкеледі және олардың тұрақтылығын сақтайды. Сонымен қатар, тұнба оны өңдеу үшін айтарлықтай мөлшерде жылуды немесе

отынды қажет етпейді, өйткені оның құрамында мұнайдың айтарлықтай мөлшері бар, бұл CO_2 шығарындыларының төмендеуіне әкелуі керек [10].

Материалдар мен әдістер

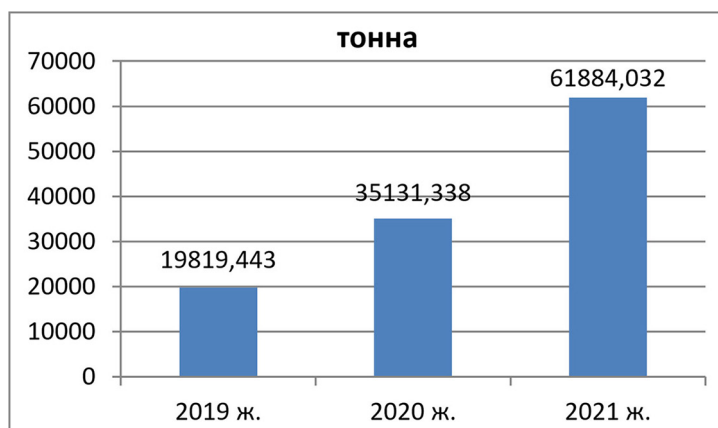
Зерттеу материалдары ретінде келесі заттар қолданылды: портландцемент ПЦ 400-Д0 маркалы, «Атырау мұнай өңдеу зауытынан алынған мұнай шламы. Портландцементтің минералдық құрамы: C_3S – 63.16%, C_2S – 11.09%, C_3A – 5.26%, C_4AF – 13.38%. Мұнай шламының құрамы: Al_2O_3 – 2.186%, SiO_2 – 14.773%, SO_3 – 1.638%, CaO – 15.469%, TiO_2 – 6.728%, Fe_2O_3 – 48.644%, ZnO – 2.633%, басқа – 7.8%.

Тәжірибелер алынбалы металл шұңқыры бар вакуумды-тұздаушы қондырғыда шламды сусыздандыруды қамтыды. Сүзгі ретінде техникалық мата пайдаланылды. Вакуумнан кейін алынған тұнбаның ылғалдылығы 60-65% болды және бөлме температурасында 40% ылғалдылыққа дейін кептірілді, өйткені 100°C жоғары температурада кептіру мұнай шламының органикалық бөлігінің өзгеруіне әкеледі. Материалдардың оңтайлы құрамын таңдау бос CaO құрылымына және беріктік индексіне сәйкес жүзеге асырылды.

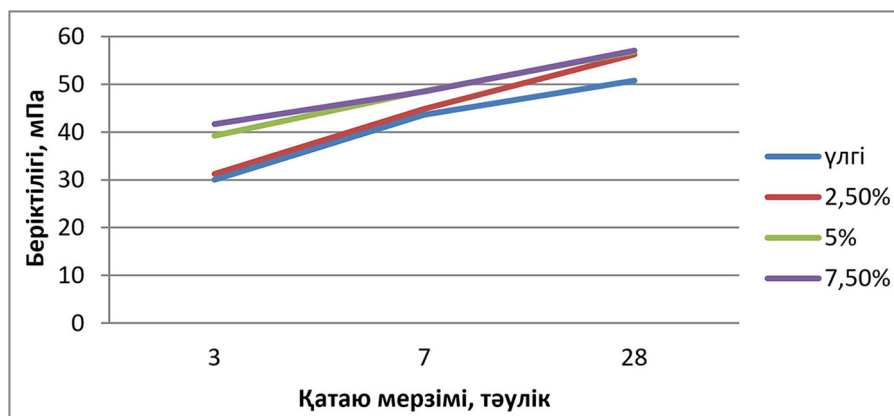
Мұнай шламы беттік қабаттағы адсорбцияланатын клинкерлік минералдарға және жаңа түзілімдерге әр түрлі әсер етеді деп болжанған. Үлгілер 4x4x16 см өлшемде және қосылған мұнай шламы мөлшері цемент массасының 2,5, 5, 7,5% құрады. Мұнай шламы қосылған цемент пастасы мұқият араластырылды, содан кейін үлгілер қалыпқа келтірілді. Дайындалған үлгілер 3, 7, 28 тәулік барысында сыналды. Цемент композицияларының беріктілігін анықтау нәтижелері 2-суретте көрсетілген.

Мұнай шламының органикалық бөлігінің гидратация процестеріне әсерін зерттеу мақсатында судағы ерітінділер электронды микроскоп арқылы зерттелді. Тәжірибелер судағы ерітінділерде макромолекулардың ассоциациялары түзілетінін көрсетті. Мұндай ерітінділердегі құрылым түзуші процестерді электрофорез әдісімен зерттеу ассоциацияланған заттардың белгілі бір зарядқа ие екендігін, сондықтан цемент суспензияларында адсорбциялық процестерге әсер ететінін көрсетті (3,4-суреттер).

Қоспасыз портландцемент үлгілерінің микроқұрылымы 28 тәуліктік ауада қатаю (3-сурет) аралық өніммен бөлінген, айқын шекарамен шектелген, тегіс беті бар әр түрлі пішінді шоғырлар



1-сурет – «Атырау мұнай өңдеу зауытындағы» соңғы 3 жылда қалдықтардың түзілуі, тонна/жылына



2-сурет – Цемент композицияларының беріктігінің қатаю жағдайына байланысты қысуға әсері

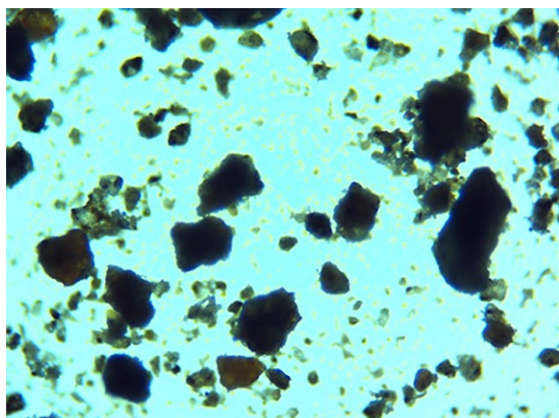
түріндегі көптеген шашыраңқы өскен дәндермен ұсынылған. Эттрингит кристалдарының таралуы түйіршіктер мен агрегаттар түзілмей-ақ дән көлемінде, біркелкі түйіршікті болып көрінеді. Үлгілердің микросуретінде аморфты қосындылардың және кеуектер аймағында және жанасу аймағында түзілген эттрингит кристалдарының түзілуі анық көрсетілген. Алиттің гидратациясы кезінде сұйық фаза тез арада кальций гидроксидімен қанығады да, ерітінді аса қаныққан ерітіндіге айналады. Алиттің сумен әрекеттесуі кезінде кальций иондары, әрі аз мөлшерде кремнезем иондары бастапқы секундтардың өзінде-ақ ерітіндіге өтеді. Сондай-ақ, кремнезем концентрациясы өте аз мөлшерге дейін төмендеп кетеді. Индукциялық кезеңде алитте біріншілік гидросиликаттық қабаттың орнына жаңа қабат түзіледі.

Цемент суспензияларында клинкер минералдарының гидратационды қатаю процестері және сулы суспензиядағы органикалық бөліктің құрылымын қалыптастыру процестері қатар жүреді. Мұнай шламының органикалық бөлігінің негізін құрайтын шайырлар, асфальт молекулалары функционалдық топтардың болуына және

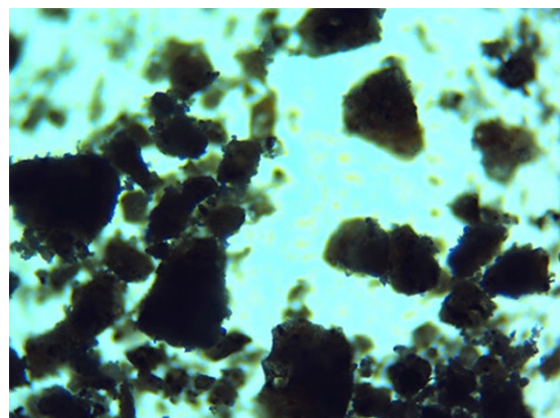
клинкер минералдарына және олардың гидратация өнімдеріне жоғары адгезиясына байланысты цемент бөлшектерінің бетіне, негізінен поляризацияланған қабатта адсорбцияланады (5,6-суреттер). Қоспаны енгізу арқылы цемент пастасының, беріктігін арттырудың мүмкін себептерінің бірі цемент тасының құрылымын нығыздайтын гидратация өнімдерінің артуына байланысты. Соған орай, оның ылғалдану дәрежесі әр түрлі қатаю жағдайларына байланысты бағаланды. Жүргізілген зерттеулер цементтердің гидратациялық қасиеттеріне мұнай шламының әсерінің әр түрлі сипатын көрсетті. Цемент минералдарының гидратация дәрежесі цементтің салмағы бойынша 7,5% мөлшерінде мұнай шламын енгізу кезінде жоғарылайды (кесте).

Қорытынды

Гидросиликаттың түзілу реакциясының баяу өтетіні судың аз мөлшерімен түсіндіріледі. Жаңа гидросиликаттардың түзілуіне байланысты қолайлы жағдайлар жасалған кезде индукциялық кезең аяқталады. Бұзылған қабаттарды қалпына келтіретін беттік аудандарда өтетін реакцияларға



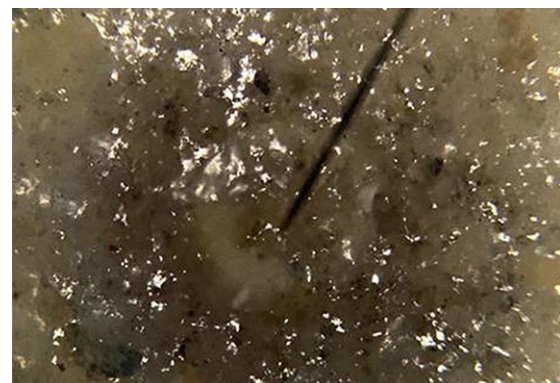
3-сурет – 28 тәулік ауада сыналған қоспасыз портландцемент үлгісінің микроқұрылымы



4-сурет – 28 тәулік сулы ортада сыналған қоспасыз портландцемент үлгісінің микроқұрылымы



5-сурет – 28 тәулік ауада сыналған мұнай шламы қосылған портландцемент үлгісінің микроқұрылымы



6-сурет – 28 тәулік сулы ортада сыналған мұнай шламы қосылған портландцемент үлгісінің микроқұрылымы

Мұнай шламы қосылған портландцементтің гидратациялану дәрежесі				
№	Цемент	Алиттің гидратациялану дәрежесі, %		
		3 тәул.	7 тәул.	28 тәул.
1	Портландцемент	59,6	65,4	72,1
2	Портландцемент + 2.5% мұнай шламы	62,5	67,3	74,4
3	Портландцемент + 5% мұнай шламы	62,7	67,5	73,1
4	Портландцемент + 7,5% мұнай шламы	74,2	78,5	81

қарағанда, осы реакция барысында коллоидты гелдер түзіледі. Олар судың ішкі бөліктерге өтуін айтарлықтай баяулатады. Кальций иондарының концентрациясы аз ауданға судың түсуі кезінде реакция өте жылдам өтеді, әрі диффузиялық бақылау жылдам орнайды. Индукциялық кезеңнің аяқталуына портландцементтің тұнбаға түсу жайты себеп болады. Ол қорғаныс қабатының бұзылуымен сипатталады. Түзілетін гел қорғаныс қабатына ие емес, сондықтан жаңартылған реакция орын алады. Қатты ерітінді түріндегі

алиттің реакциялық қабілеттілігі – таза үшқальцийлі силикаттың реакциялық қабілеттілігімен салыстырғанда жоғары болуы үшқальцийлі силикаттың торына бөгде иондардың енуіне негізделген құрылымдық ақаулардың түрімен және таралуымен түсіндіріледі. Алит портландцемент клинкерінің ең маңызды компоненті болып табылады, ол қатайған цемент тасының техникалық қасиетіне жауапты болады. Сол себепті оның қасиеттерін және гидратациясын зерттеуге қатысты көптеген еңбектер жасалды.

Зерттеу жұмысы BR12967699 «Өндірістік қалдықтар негізінде тиімді композиттік смарт материалдардың нормативтік құжаттамаларын, ғылыми-техникалық негіздерін құру» бағдарламасына сәйкес жүргізілді.

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Benlamoudi, Ali & Abdul Kadir, Kadir & Khodja, Mohamed. (2018). Petroleum Sludge as Raw Material for Cement Clinker Production. 10.20944/preprints201806.0053.v1.
2. 2021 жылы Қазақстанда мұнай өндіру көлемі 86 млн тоннаға дейін жетуі мүмкін. 5 наурыз, 2021ж. <https://www.inform.kz/> Қаралған күні: 5.10.2022
3. Hu, G.; Li, J.; Zeng, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A 193 review. J Hazard Mater 2013, 261, 470-490.
4. Цементтің әлемдік өндірісі және саудасы. Кім алда? 27 мамыр, 2020 жыл <https://zen.yandex.ru/media/statistica/mirovoe-proizvodstvo-i-torgovlia-cementom-kto-vpered-5ece74cb6412a5768ae787f0> Қаралған күні: 5.10.2022
5. Chen, Y.L.; Chang, J.E.; Ko, M.S. Reusing Desulfurization Slag in Cement Clinker Production and the Influence on the Formation of Clinker Phases. Sustainability 2017, 9(9), 1585.
6. Kara, M. Environmental and economic advantages associated with the use of RDF in cement kilns. Resour 202 Conserv Recy 2012, 68, 21-28.
7. Rodríguez, N.H.; Martínez-Ramírez, S.; Blanco-Varela, M.T.; Donatello, S.; Guillem, M.; Puig, J.; Fos, C.; Larrotcha, E.; Flores, J. The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production. J Clean Prod 2013, 52, 94-102.
8. Xu, W.; Xu, J.; Liu, J.; Li, H.; Cao, B.; Huang, X.; Li, G. The utilization of lime-dried sludge as resource for 207 producing cement. J Clean Prod 2014, 83, 286-293.
9. Li, X.; Xu, W.; Wang, S.; Tang, M.; Shen, X. Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation 209 of clinker phases and alite polymorphism. Constr Build Mater 2014, 58, 182-192.
10. United Nations Environment Program (UNEP). Open-ended Working Group of the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal: Seventh session. Draft technical guidelines on co-processing of hazardous waste in cement kilns; United Nations Environment Program 213 (UNEP): Geneva, Switzerland, 2010.

Особенности процесса гидратации цементных композиций с нефтешламами

¹*ЧИНАКУЛОВА Айгерим Нурланқызы, докторант, aigera_chinakulova@mail.ru,

¹НИЯЗБЕКОВА Римма Калманбаевна, д.т.н., преподаватель, rimma.n60@mail.ru,

²МУХАМБЕТОВ Габит Мухамбетович, д.э.н., генеральный директор, ceo@ksm.kz,

³ОСПАНОВА Наргиза Максумовна, магистр, nargizaospanova@gmail.com,

¹НАО «Казахский агротехнический университет имени С. Сейфуллина», Казахстан, Астана, пр. Женис, 62,

²Казахстанский институт стандартизации и метрологии, Казахстан, Астана, пр. Мәңгілік Ел, 11,

³EcoSocio Analysts LLC, Казахстан, Алматы, ул. Панфилова, 55,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Представлены результаты исследования свойств цементных композиций с нефтешламом, представляющим собой остаток нефтепродуктов. Одной из причин загрязнения атмосферы является выброс большого количества отходов и газа при добыче нефти. Дана оценка убыточности АО «АНПЗ» в республике за последние три года. Использование нефтешламов в качестве сырья является одним из рациональных способов достижения экологического и экономического эффекта. В работе представлены результаты физико-химических исследований цементных растворов, приготовленных на нефтешламах, и степень их гидратации.

Ключевые слова: цементные композиции, нефтешламы, степень гидратации, добавки, прочность цемента, воздействие на окружающую среду, выбросы углекислого газа, вредные отходы, вторичные сырье, портланд-цемент, гидратация цемента.

Features of the Process of Hydration of Cement Compositions with Oil Sludge

¹*CHINAKULOVA Aigerim, Doctoral Student, aigera_chinakulova@mail.ru,

¹NIYAZBEKOVA Rimma, Dr. of Tech. Sci., Lector, rimma.n60@mail.ru,

²MUKHAMBETOV Gabit, Dr. of Econ. Sci., General Director, ceo@ksm.kz,

³OSPANOVA Nargiza, Master, nargizaospanova@gmail.com,

¹NCJSC «S. Seifullin Kazakh Agrotechnical University», Kazakhstan, Astana, Zhenis Avenue, 62,

²Kazakhstan Institute of Standardization and Metrology, Astana, Mangilik El Avenue, 11,

³EcoSocio Analysts LLC, Kazakhstan, Almaty, Panfilov Street, 55,

*corresponding author.

Abstract. The results of a study of the properties of cement compositions with oil sludge, which is the residue of petroleum products, are presented. One of the causes of air pollution is the release of a large amount of waste and gas during oil production. An assessment of the unprofitability of «Atyrau oil refinery» in the republic over the past three years is given. The use of oil sludge as a raw material is one of the rational ways to achieve an environmental and economic effect. The article presents the results of physical and chemical studies of cement mortars prepared on oil sludge and the degree of their hydration.

Keywords: cement compositions, oil sludge, degree of hydration, additives, cement strength, environmental impact, carbon dioxide emissions, hazardous waste, secondary raw materials, portland cement, cement hydration.

REFERENCES

1. Benlamoudi, Ali & Abdul Kadir, Kadir & Khodja, Mohamed. (2018). Petroleum Sludge as Raw Material for Cement Clinker Production. 10.20944/preprints201806.0053.v1.
2. 2021 zhyly Qazaqstanda mynaj endiru kólemi 86 mln tonnaga deyin zhetui mymkin [In 2021, the volume of oil production in Kazakhstan may reach 86 million tons]. March 5, 2021. <https://www.inform.kz/> Date of access: 5.10.2022
3. Hu, G.; Li, J.; Zeng, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A 193 review. J Hazard Mater 2013, 261, 470-490.
4. Cementtin álemdik óndirisi zháne saudasy. Kim alda? [World production and trade of cement. Who is ahead?]<https://zen.yandex.ru/media/statistika/mirovoe-proizvodstvo-i-torgovlia-cementom-kto-vpered-5ece74cb6412a5768ae787f0> Date of access: 5.10.2022.
5. Chen, Y.L.; Chang, J.E.; Ko, M.S. Reusing Desulfurization Slag in Cement Clinker Production and the Influence on the Formation of Clinker Phases. Sustainability 2017, 9(9), 1585.
6. Kara, M. Environmental and economic advantages associated with the use of RDF in cement kilns. Resour 202 Conserv Recy 2012, 68, 21-28.
7. Rodríguez, N.H.; Martínez-Ramírez, S.; Blanco-Varela, M.T.; Donatello, S.; Guillem, M.; Puig, J.; Fos, C.; Larrotcha, E.; Flores, J. The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production. J Clean Prod 2013, 52, 94-102.
8. Xu, W.; Xu, J.; Liu, J.; Li, H.; Cao, B.; Huang, X.; Li, G. The utilization of lime-dried sludge as resource for 207 producing cement. J Clean Prod 2014, 83, 286-293.
9. Li, H.; Hu, Shh.; Shhang, S.; Tang, M.; Shen, H. Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation 209 of clinker phases and alite polymorphism. Constr Build Mater 2014, 58, 182-192.
10. United Nations Environment Program (UNEP). Open-ended Working Group of the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal: Seventh session. Draft technical guidelines on co-processing of hazardous waste in cement kilns; United Nations Environment Program 213 (UNEP): Geneva, Switzerland, 2010.