

УДК 504.064.45:691.421

UDC 504.064.45:691.421

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КИРПИЧЕЙ

HOW TO USE SOLID WASTE OF OIL AND GAS INDUSTRY IN CERAMIC BRICKS PRODUCTION

Литвинова Татьяна Андреевна
канд.техн.наук, ст. преподаватель

Litvinova Tatiana Andreevna
Cand.Tech.Sci., senior lecturer

Косулина Татьяна Петровна
д. хим. наук, профессор
Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, Россия

Kosulina Tatiana Petrovna
Dr.Sci.Chem., professor
Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

В статье рассмотрена проблема утилизации твердых отходов нефтегазовой отрасли. Разработаны основы ресурсосберегающей технологии минимизации загрязнения окружающей среды отработанными сорбентами и катализаторами путем их введения в качестве кремнеземсодержащих добавок в состав сырьевой шихты для производства керамических кирпичей, отвечающих требованиям стандартов

In this article the recycling problem of solid waste of oil and gas industry is observed. We have developed the bases of resource saving technology for minimizing exhausted sorbents and catalysts pollution with their using as silica-containing additives in raw mix for production of ceramic bricks of standard quality

Ключевые слова: ОТХОДЫ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ, ОТРАБОТАННЫЙ СИЛИКАГЕЛЬ, ОТРАБОТАННЫЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, УТИЛИЗАЦИЯ, ВТОРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ, КЕРАМИЧЕСКИЙ КИРПИЧ, ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Keywords: WASTE OF OIL AND GAS INDUSTRY, EXHAUSTED SILICA GEL, DEAD CEOLITE CATALYST, UTILIZATION, SECONDARY MATERIAL RESOURCES, CERAMIC BRICKS, ECOLOGICAL SAFETY

Сложившаяся ситуация в области образования, накопления и размещения отходов нефтегазовой отрасли ведет к опасному загрязнению всех компонентов окружающей среды – поверхностных и подземных вод, почвенно-растительного покрова, атмосферного воздуха, что представляет реальную угрозу здоровью современных и будущих поколений страны. Нерациональное использование природных ресурсов создает значительный экономический ущерб при накоплении больших масс отходов, что объективно обусловлено существующим уровнем технологии переработки сырья и недостаточностью его комплексного использования.

Рассматривая газовую и нефтяную отрасль, среди твердых отходов отметим отработанные адсорбенты, образующиеся при осушке природного газа, и катализаторы, используемые в процессах каталитического крекинга, гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций, гидроизомеризации

бензиновых фракций для производства высокооктановых бензинов. Утратившие активность адсорбенты и катализаторы накапливаются в виде не утилизируемых отходов, образующих при наземном складировании пыль, а под действием осадков – загрязненные водные стоки. Для Краснодарского края, по территории которого проходит газопровод «Голубой поток» и реализуется проект газопровода «Южный поток», а также увеличиваются объемы и глубина переработки нефти за счет вовлечения каталитических процессов в технологические схемы действующих и вновь создающихся нефтеперерабатывающих предприятий, особенно актуально решение проблем обезвреживания твердых отходов.

Для исправления сложившейся экологической ситуации на предприятиях отрасли необходимы технологически эффективные меры, направленные на сокращение отходов и повторное их использование. Для снижения негативного воздействия производственной деятельности на окружающую среду с учетом экономических, технических, экологических и социальных факторов перспективны наилучшие доступные технологии (НДТ), основанные на современных достижениях науки и техники [1, 2]. Одним из критериев отнесения технологий к НДТ является стимулирование повторного использования отходов. Применение НДТ в нефтегазовой отрасли представляет собой комплексное решение проблемы обращения с отходами, включающее переход на энергоэффективные и экологически более чистые технологии с улучшением состояния окружающей среды и здоровья граждан. А использование НДТ в области обезвреживания и утилизации отходов позволит ликвидировать загрязнение окружающей среды отходами [3].

Согласно СанПиН [4] обращение с каждым видом отходов зависит от его происхождения, агрегатного состояния, физико-химических свойств, количественного соотношения компонентов и степени опасности их для здоровья населения и среды обитания человека.

Для утилизации отработанного силикагеля – отхода газовой промышленности на стадии подготовки природного газа к транспортировке в процессе его осушки, существуют технологии, где он используется в качестве кремнеземсодержащей добавки при изготовлении тампонажного материала для крепления продуктивных пластов нефтяных, газовых, газоконденсатных и других скважин [5] и в составе стеклообразующего материала при переработке радиоактивных донных отложений [6]. Нами ранее разработана технология применения отработанного силикагеля в качестве гидравлической добавки в гипсоцементно-пуццолановое вяжущее для изготовления бетонов в строительстве влажных помещений [7], №74102 [8]. Добавка отработанного силикагеля позволяет связать гидроксид кальция, выделяемый при взаимодействии цемента с водой, в трудно растворимое соединение силикат кальция и вывести его из состава жидкой фазы. В результате повышается стойкость вяжущего во влажных условиях, и, соответственно, возрастает коэффициент водостойкости [9, 10].

Статистический анализ условий эксплуатации и физико-химических характеристик отработанных катализаторов позволил выделить направления их утилизации в качестве вторичных материальных ресурсов [11]. Отработанные катализаторы могут служить ценным сырьем для создания композиционных материалов, используемых в различных отраслях промышленности. Острая необходимость утилизации отработанных катализаторов с целью возврата цветных металлов в производство возникла в начале 80-х годов, когда обнаружился дефицит катализаторного сырья. Несмотря на разработку значительного числа технологий утилизации отработанных катализаторов, наиболее распространенным в настоящее время является металлургический способ [12]. Авторами [13] предложено применение никель-, железо-, и хромотработанных катализаторов и продуктов их переработки в керамической промышленности как пигмент для глазури и наполнитель массы. Запатентован способ использования

отработанного катализатора крекинга нефтяных фракций в качестве компонента для получения гранулированного активированного угля [14]. Существует метод использования отработанного цеолитсодержащего катализатора крекинга при изготовлении фрикционных изделий, применяющихся в тормозных и фрикционных механизмах [15].

Следует отметить, что направление использования твердых отходов нефтегазовой отрасли в качестве вторичных ресурсов развито недостаточно, преимущественно осуществляется их захоронение. Учитывая состав отработанных силикагелей и цеолитсодержащих катализаторов и наличие в них в качестве основного компонента оксида кремния, перспективным является их применение как кремнеземсодержащей добавки в керамические материалы для улучшения технических характеристик. Для повышения качества керамических кирпичей в их состав вводят различные добавки, в том числе и добавки на основе промышленных отходов [16].

Для корректировки природных свойств глинистого сырья и улучшения технологических показателей применяются добавки различного назначения [17]. По своему влиянию добавки подразделяют на отошители, уменьшающие усадочные деформации в изделиях; пластификаторы, улучшающие формовочные свойства сырья; плавни, снижающие температуру обжига керамических изделий, повышающие их прочность и морозостойкость; добавки, корректирующие цвет и другие специальные добавки. В качестве добавок в керамический кирпич широко используют кварцевый песок, шамот, древесные опилки, золы, отходы углеобогащения, органические отходы и др.

Анализ технических решений патентных документов по применению кремнеземсодержащих компонентов в производстве керамических кирпичей показал следующие основные решаемые ими задачи и достигаемые технические результаты:

– использование отходов производства (доменных и сталеплавильных шлаков) и природного песка для повышения прочности на сжатие и морозостойкости керамических изделий [18];

– использование отходов дробления опоки для повышения прочности на сжатие керамических кирпичей [19];

– использование пыли кремнезема для повышения прочности на сжатие керамических кирпичей [20];

– использование отходов добычи цеолитов для создания легких керамических изделий и снижения средней плотности и теплопроводности изделий при сохранении прочностных свойств, расширение минерально-сырьевой базы для производства керамического кирпича [21];

– использование отходов производства минеральной ваты с содержанием SiO_2 от 45 до 48 % масс., Al_2O_3 от 8 до 19 % масс. для повышения прочности на сжатие и морозостойкости керамических кирпичей [22], [23];

– использование сталеплавильного шлака с содержанием SiO_2 от 40 до 45 % масс. для повышения прочности на сжатие, на изгиб и морозостойкости и для снижения себестоимости и воздушной усадки керамических кирпичей [24].

Следовательно, патентный поиск показал, что степень вовлечения кремнеземсодержащих отходов нефтегазовой отрасли – отработанных сорбентов и катализаторов в производство керамических изделий невысока.

Цель данной работы – разработка основ ресурсосберегающей технологии минимизации загрязнения окружающей среды отработанными сорбентами и катализаторами путем их введения в качестве кремнеземсодержащих добавок в состав сырьевой шихты для производства керамических кирпичей, отвечающих требованиям стандартов.

В качестве объектов исследований изучены образцы силикагеля Sorbead H (Germany) после эксплуатации его в течение 2-х лет в адсорберах на установке подготовки природного газа к транспортировке. Отработанный силикагель представляет собой шарообразные гранулы черного цвета со средним диаметром 3 мм и насыпной плотностью 0,704 г/см³, при этом преобладает фракция 2,5 мм. Ранее установлены его некоторые физико-химические свойства (таблица 1) [25].

Таблица 1 - Характеристика твердых отходов нефтегазовой отрасли

Источник образования	Внешний вид	Физико-химическая характеристика отхода			Содержание ЗВ		рН водной вытяжки
		Агрегатное состояние	Водопоглощаемость, %	Насыпная плотность, г/см ³	Экстрагируемые вещества, %	Коксовые отложения, %	
Установка подготовки газа к транспортировке	Чёрные шарики d _{ср.} =3,0 мм	твёрдый	15,10	0,704	3,60	2,40	7,18
Установка обогащения углеводородного сырья	Темно-серые гранулы l _{ср.} =3,5 мм	твёрдый	27,17	0,755	0,90	9,29	7,0

Основная часть техногенных образований на отработанном силикагеле растворяется в полярных (до 3,6%) и неполярных (в среднем 2,1 %) растворителях. В состав экстрагируемых веществ входят производные предельных, непредельных циклических, ароматических и бициклических соединений, алкилзамещенных бензола, замещенных фенантрена или антрацена, а также гетероциклических соединений, установленные по данным хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии [26]. Присутствие более тяжелых углеводородов, особенно конденсированных ароматических, в значительной степени влияет на

экологическую опасность отработанных силикагелей. Количество серосодержащих компонентов в отходе, определенное на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе, составляет 0,22 %. Выявленное нами содержание вредных веществ в отходе учтено при определении расчетным методом 3 класса опасности, что подтверждено результатами биотестирования.

Отработанные цеолитсодержащие катализаторы представляют собой цилиндрические гранулы размером 3-4 мм с насыпной плотностью 0,755 г/см³. Нами изучены некоторые его физико-химические свойства: водопоглощаемость, растворимость загрязнений и вымываемость их в водную среду, рН среды (таблица 1). Проведенные с привлечением методов тонкослойной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и ИК спектроскопии исследования отработанных цеолитсодержащих катализаторов в первую очередь свидетельствуют о течении процесса каталитического облагораживания низкооктановых бензиновых фракций, при котором протекают преимущественно реакции изомеризации и алкилирования с образованием высокомолекулярных углеводородов изомерного строения. Методом хромато-масс-спектрометрии определено наибольшее содержание алкилзамещенных предельных углеводородов с молекулярной массой от 198 (C₁₄H₃₀) до 450 (C₃₂H₆₆), а в меньшей степени (около 5 %) – циклоалканов, алкилбензолов, кислородсодержащих соединений, конденсированных полиароматических структур, трансформирующихся в коксовые отложения. С учетом состава загрязняющих веществ в отходе расчетным методом установлен 3 класс опасности.

Для установления миграции загрязняющих веществ в водную среду из отходов использована разработанная нами методика определения количества загрязняющих веществ методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Сорбфил[27]. Концентрации

загрязняющих веществ, поступающих в воду из отработанных силикагеля и цеолитсодержащих катализаторов, составляют в среднем 13,50 и 15,22 мг/л, соответствующие 270 ПДК_{р.х} и 300 ПДК_{р.х}.

Следует ожидать обезвреживание и утилизацию отработанных катализаторов и силикагеля при их использовании в производстве керамических кирпичей в качестве кремнеземсодержащей и отощающей добавки, уменьшающей усадочные деформации в изделиях, улучшающей сушильные свойства керамических смесей и увеличивающей прочность готовой продукции.

В глине основным минералом является каолинит, состоящий на 47 % из оксида кремния (IV) (SiO_2), 39 % из оксида алюминия (Al_2O_3) и 14 % из воды (H_2O). Отработанный силикагель содержит в своем составе до 94 % масс. диоксида кремния (таблица 1). В состав цеолитсодержащих катализаторов входят три основные составляющие: активный компонент (цеолит), матрица (оксид алюминия), а также вспомогательные добавки (ионы некоторых металлов, например, Fe^{3+} и Mn^{2+}). Силикатный модуль (Si/Al) цеолитсодержащих катализаторов варьируется от 35 до 90. Следовательно, отработанный силикагель и цеолитсодержащие катализаторы по своему химическому составу близки к глинообразующим минералам природного сырья.

Для изготовления образцов керамического кирпича использовалась умеренно-пластичная глина средней плотности, химический состав которой представлен в таблице 2. Ранее при изучении глинистого сырья для производства керамического кирпича руководствовались требованиями ОСТ [28]. В настоящее время срок действия данного нормативного документа истек, но взамен не было разработано и утверждено другого регламентирующего документа. В связи с этим, при испытании глинистого сырья, многие специалисты продолжают ориентироваться на требования

ОСТ[28] для оценки химического состава и разработки составления оптимальных составов сырьевой шихты.

Таблица 2 - Характеристика глинистого сырья

Наименование	Содержание компонентов, % масс.								
	SiO ₂ общ	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃ общ	п.п.п	Сумма
Глинистое сырье	61,8	3,99	5,40	6,18	2,21	9,51	0,30	7,60	96,99
Требования ОСТ [28]	≤ 85	≥ 7	≤ 14	≤ 20	≤ 20	≤ 7	≤ 2		

При использовании техногенных отходов в качестве добавок к природному сырью важным требованием является содержание соединений серы, которых в пересчете на SO₃ должно быть не более 3,0 % для исключения высолов и выцветов на обожженных изделиях и образования оксидов серы в дымовых газах [29]. Содержание серы в исследуемых отходах не превышает 0,2-0,3 %.

Формовка образцов кирпича с кремнеземсодержащими добавками на основе отходов нефтегазовой отрасли и без производилась ручным способом методом пластического формования. Подготовка кремнеземсодержащих добавок заключалась в измельчении твердых отходов до фракции 0,13 мм. Компоненты сырьевой шихты (таблица 3) затворяли водой и смешивали до получения однородной массы необходимой консистенции (формовочная влажность 20 %). Ввод кремнеземсодержащих добавок от 2 до 10% масс. не превысил допустимых значений по содержанию оксида кремния – не более 85% в соответствии с ОСТ[28]. При расчете необходимого количества воды для достижения формовочной влажности учитывалось водопоглощение отработанных силикагеля (15 %) и цеолитсодержащих катализаторов (25 %). Подготовленную смесь закладывали в формы. Извлеченные из форм образцы сушили в естественных условиях в течение 7 дней, затем проводили сушку в лабораторном термостате при температуре 105 °С в течение 48

часов. После завершения процесса сушки образцы обжигали при температуре 1050 °С в течение 36 часов.

Таблица 3 – Состав опытных образцов керамического кирпича с использованием кремнеземсодержащих добавок

Номер образца	Количество компонентов						
	глина		кремнеземсодержащая добавка				вода
			отработанный силикагель		отработанный катализатор		
%	г	%	г	%	г	см ³	
1	100,0	450	-	-	-	-	21,2
2	98,0	450	2,0	9,0	-	-	22,5
3	96,2	500	3,8	20,0	-	-	28,0
4	95,2	450	4,8	22,5	-	-	24,5
5	92,6	500	7,4	40,0	-	-	34,0
6	98,0	500	-	-	2,0	10,0	50,0
7	96,0	500	-	-	4,0	20,0	50,0
8	93,0	500	-	-	7,0	40,0	56,0
9	90,0	500	-	-	10,0	50,0	60,0

Для полученных образцов керамического кирпича определены пределы прочности при изгибе и сжатии, средняя плотность и водопоглощение (таблица 4). Поверхность граней изделий плоская, ребра - прямолинейные, фактура поверхности - гладкая. Усадка образцов керамического кирпича с использованием кремнеземсодержащих добавок на основе отработанных силикагеля и катализаторов в среднем составила 7%. С применением рассматриваемых добавок улучшаются формовочные и сушильные свойства керамических кирпичей.

По результатам определения водопоглощения опытных образцов (таблица 4) можно сделать вывод, что при увеличении кремнеземсодержащей добавки на основе отработанного силикагеля в сырьевой шихте от 2 до 7,4 % растет водопоглощение кирпичей от 18 до 21 %. Кремнеземсодержащая добавка на основе отработанного катализатора в количестве от 2 до 10 % незначительно влияет на водопоглощение, которое составляет 18-19 %, что входит в допустимый интервал от 14 до 28% поГОСТ [30].

Таблица 4 – Результаты испытаний опытных образцов

Номер образца	Водопоглощение, W_{cp} , %	Средняя плотность образцов, ρ_0 , кг/м ³	Предел прочности при изгибе, $R_{изг}$, МПа	Предел прочности при сжатию, $R_{сж}$, МПа
1	15	1828	2,85	10,8
2	18	1679	2,85	12,7
3	19	1828	2,81	13,7
4	20	1794	2,75	11,8
5	21	1754	2,81	7,9
6	19	1750	1,41	16,4
7	19	1707	2,81	18,0
8	18	1756	1,41	20,4
9	19	1730	2,25	15,6

Средняя плотность образцов керамического кирпича с добавками варьируется от 1679 до 1828 кг/м³ (таблица 4), что позволяет отнести кирпич к классу 2,0 «обыкновенный».

Проанализировав данные по опытным испытаниям керамических кирпичей с кремнеземсодержащими добавками на основе твердых отходов нефтегазовой отрасли на прочность при сжатию и изгибе, можно сделать вывод об оптимальном количестве добавок, не ухудшающем свойства изделий и не нарушающем технологический процесс: для отработанного силикагеля – от 1 до 5 %, для отработанных цеолитсодержащих катализаторов – от 2 до 7% (рисунок 1). Дальнейшее увеличение количества добавок приводит к снижению прочностных характеристик изделий. Согласно ГОСТ 530 [30] по данным предела прочности при сжатию образцы можно отнести к кирпичам марки не ниже М-150. Следовательно, полученные в указанных соотношениях керамические массы при температуре обжига 1050°С спекаются с образованием прочного керамического черепка.

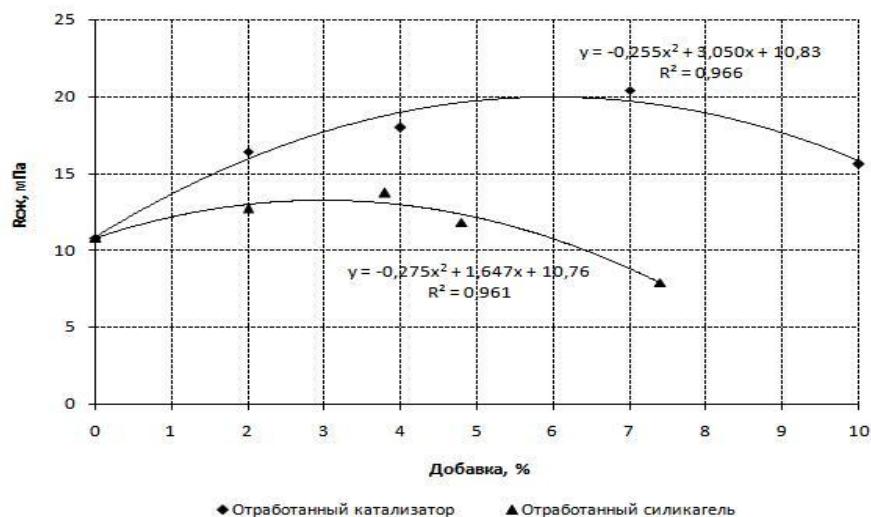


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при сжатии от количества добавки

Увеличение прочности готовых изделий обусловлена тем, что кремнеземсодержащие добавки участвуют в фазовых превращениях глинистого сырья в процессе обжига. Керамические материалы представляют собой композиционные материалы, в которых матрица или непрерывная фаза представлена остывшим расплавом, а дисперсная фаза – нерасплавленными частицами глинистых, пылевидных и песчаных фракций, а также пора́ми и пустотами, заполненными воздухом. Материал матрицы, в свою очередь, представляет собой микрокомпозиционный материал, состоящий из матрицы – непрерывной стекловидной фазы застывшего расплава и дисперсной фазы – кристаллических зерен силлиманита, муллита, кремнезема различных фракций и других веществ, кристаллизующихся при остывании, в основном, алюмосиликатов. Прочность стекловидной составляющей возрастает при насыщении расплава ионами Al и Si, присутствующими в глине и рассматриваемых добавках оксидами алюминия и кремния.

В связи с переходом на новый ГОСТ [30], где отменена марка кирпичей по прочности М-75, обеспечение прочностных характеристик продукции – особенно актуальная и важная задача. Введение предлагаемых добавок позволяет корректировать природные свойства глины и получать качественную продукцию.

Экологическая безопасность керамических кирпичей, полученных на основе кремнеземсодержащих добавок из отработанных силикагелей и катализаторов обусловлена обжигом кирпича при температуре 1050°C, при которой обезвреживание добавок происходит за счет выгорания коксовых отложений и других органических веществ. В результате утилизации отходов может быть снижена техногенная нагрузка на экосистемы при сокращении количества накопленных твердых отходов и получении экологически безопасных продуктов. Включение отходов в технологию производства кирпича также обеспечивает экономию и рациональное использование сырьевых ресурсов, вовлекая отходы и глины низкого качества в ресурсооборот.

Список литературы

1 Директива № 2008/1/ЕС Европейского парламента и Совета Европейского Союза от 15.01.2008 г. О комплексном предотвращении и контроле загрязнений (с изм. и доп. от 23.04.2009).

2 ГОСТ Р 54097-2010 Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Методология идентификации.

3 Литвинова Т.А., Цокур О.С., Косулина Т.П. О выборе наилучших доступных технологий утилизации отходов нефтегазовой отрасли // Современные проблемы науки и образования 2012. №6. (приложение "Технические науки"). С. 53.

4 СанПиН 2.1.7.1322-03 Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления.

5 Тампонажный материал: пат. 2154730 Рос. Федерация. №99125240/03; заявл. 02.12.99; опубл. 20.08.00. 3с.

6 Способ переработки радиоактивных и токсичных донных отложений: пат. 2195727 Российская Федерация. №2001119292/06; заявл. 12.07.01; опубл. 27.12.02. 3с.

7 Способ получения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего: пат. 2368580 Рос. Федерация № 2007141113/03; заявл. 6.11.2007; опубл. 20.05.2009. 5 с.

8 Линия по производству гипсоцементно-пуццоланового вяжущего: пат. 74102 Рос. Федерация. №2008107463/22; заявл. 28.02.08; опубл. 20.06.08. 3с.

9 Аль-Варис Я.А., Черных В.Ф., Косулина Т.П., Солнцева Т.А. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 2. Утилизация отработанного силикагеля с получением экологически безопасных строительных материалов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2009. №1 С. 31-37.

10 Косулина Т.П., Литвинова Т.А., Черных В.Ф. Использование отработанного силикагеля при производстве бетонов // Экология и промышленность России. 2010. №2. С. 30-32.

11 Юдина А.Е., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. Отработанные цеолитсодержащие катализаторы в качестве вторичных материальных ресурсов // Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях: Материалы IV международной студенческой научно-практической конференции. Часть 2. Чистополь, ИНЭКА. 2010. С. 349-352.

12 Суворин А.В., Суворин В.А. Промышленный круговорот катализаторов // Вісник Східноукраїнського університету № 4 (26), 2000. С. 209-216.

13 Ожередова М.А., Суворин А.В. Отработанные катализаторы и гальванические отходы как сырье глазури строительной и сантехнической керамики // Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Оптимизация обращения с отходами производства и потребления». Ярославль, 2003 г.

14 Способ получения гранулированного активированного угля: пат. 2057068 Рос. Федерация № 94004272/26; заявл. 10.02.1994; опубл. 27.03.1996.

15 Фрикционное изделие: пат. 2065539 Рос. Федерация № 92001689/28; заявл. 20.10.1992; опубл. 20.08.1996.

16 Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. Ростов н/Д: Феникс, 2007. 368 с.

17 Микульский В.Г. Строительные материалы (материаловедение и технология): Учебное пособие. М.: ИАСВ, 2002. 536 с.

18 Сырьевая смесь и способ изготовления керамических изделий: пат. 2374206 Рос. Федерация № 2008146325/03; заявл. 25.11.2008; опубл. 27.11.2009.

19 Керамическая масса для стеновых изделий, преимущественно кирпича керамического: пат. 2110498 Рос. Федерация №96107359/03; заявл. 03.04.1996; опубл. 10.05.1998.

20 Керамическая масса для производства кирпича, черепицы: пат. 2374205 Рос. Федерация №2008133694/03; заявл. 15.08.2008; опубл. 27.11.2009.

21 Керамическая масса для изготовления кирпича: пат. 2308434 Рос. Федерация №2006103426/03; заявл. 06.02.2006; опубл. 20.10.2007.

22 Керамическая масса для изготовления керамического кирпича: пат. 2398751 Рос. Федерация №2009124678/03; заявл. 29.06.2009; опубл. 10.09.2010.

23 Керамическая масса для изготовления керамического кирпича: пат. 2466112 Рос. Федерация №2011114768/03; заявл. 14.04.2011; опубл. 14.04.2011.

24 Керамическая масса для получения кирпича: пат. 2448926 Рос. Федерация №2010142814/03; заявл. 19.10.2010; опубл. 27.04.2012.

25 Косулина Т.П., Альварис Я.А., Солнцева Т.А. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 1. Состав загрязнений, образующихся на силикагеле при подготовке природного газа к транспорту // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. №1. С. 16-20.

26 Косулина Т.П., Солнцева Т.А., Левашов А.С., Альварис Я.А. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 3. О структуре загрязнений и классе опасности отработанного силикагеля – отхода газопереработки // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2009. №2. С. 33-38.

27 Методика определения эмиссии загрязняющих веществ из отходов нефтегазовой отрасли методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Сорбфил. Краснодар, 2013, 16 с.

28 ОСТ 21-78-88 Сырье глинистое (горные породы) для производства керамических кирпича и камней. Технические требования. Методы испытаний.

29 Буравчук Н.И. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов: учебное пособие. Ростов н/Дону: Изд. ЮФУ, 2009. 224 с.

30 ГОСТ 530-2012 Кирпич и камень керамические. Общие технические условия.

References

1 Direktiva № 2008/1/ES Evropejskogo parlamenta i Soveta Evropejskogo Sojuza ot 15.01.2008 g. O kompleksnom predotvrashhenii i kontrole zagriznenij (s izm. i dop. ot 23.04.2009).

2 GOST R 54097-2010 Resursosberezhenie. Nailuchshie dostupnye tehnologii. Metodologija identifikacii.

3 Litvinova T.A., Cokur O.S., Kosulina T.P. O vybore nailuchshih dostupnyh tehnologij utilizacii othodov neftegazovoj otrasli // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya 2012. №6. (prilozhenie "Tehnicheskie nauki"). С. 53.

4 SanPiN 2.1.7.1322-03Gigienicheskie trebovaniya k razmeshheniju i obezvrezhivaniyu othodov proizvodstva i potrebleniya.

5 Tamponazhnyj material: pat. 2154730 Ros. Federacija. №99125240/03; zajavl. 02.12.99; opubl. 20.08.00. 3s.

6 Sposob pererabotki radioaktivnyh i toksichnyh donnyh otlozhenij: pat. 2195727 Rossijskaja Federacija. №2001119292/06; zajavl. 12.07.01; opubl. 27.12.02. 3s.

7 Sposob poluchenija gipsocementno-puccolanovogo vjazhushhego: pat. 2368580 Ros. Federacija № 2007141113/03; zajavl. 6.11.2007; opubl. 20.05.2009. 5 s.

8 Linija po proizvodstvu gipsocementno-puccolanovogo vjazhushhego: pat. 74102 Ros. Federacija. №2008107463/22; zajavl. 28.02.08; opubl. 20.06.08. 3s.

9 Al'-Varis Ja.A., Chernyh V.F., Kosulina T.P., Solnceva T.A. Issledovanie tverdyh othodov neftegazovogo kompleksa i ispol'zovanie ih v kachestve VMR. 2. Utilizacija otrabotannogo silikagelja s polucheniem jekologicheski bezopasnyh stroitel'nyh materialov // Zashhita okruzhajushhej sredy v neftegazovom komplekse. 2009. №1 S. 31-37.

10 Kosulina T.P., Litvinova T.A., Chernyh V.F. Ispol'zovanie otrabotannogo silikagelja pri proizvodstve betonov // Jekologija i promyshlennost' Rossii. 2010. №2. S. 30-32.

11 Judina A.E., Litvinova T.A., Kosulina T.P. Otrabotannye ceolitsoderzhashhie katalizatory v kachestve vtorichnyh material'nyh resursov // Tradicii, tendencii i perspektivy v nauchnyh issledovanijah: Materialy IV mezhdunarodnoj studencheskoj nauchno-prakticheskoj konferencii. Chast' 2. Chistopol', INJeKA. 2010. S. 349-352.

12 Suvorin A.V., Suvorin V.A. Promyshlennyj krugovorot katalizatorov // Visnik Shidnoukraïns'kogo universitetu № 4 (26), 2000. S. 209-216.

13 Ozheredova M.A., Suvorin A.V. Otrabotannye katalizatory i gal'vanicheskie othody kak syr'e glazuri stroitel'noj i santehnicheskoj keramiki // Tezisy dokladov Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Optimizacija obrashhenija s othodami proizvodstva i potrebleniya». Jaroslavl', 2003 g.

14 Sposob poluchenija granulirovannogo aktivirovannogo uglja: pat. 2057068 Ros. Federacija № 94004272/26; zajavl. 10.02.1994; opubl. 27.03.1996.

15 Frikcionnoe izdelie: pat. 2065539 Ros. Federacija № 92001689/28; zajavl. 20.10.1992; opubl. 20.08.1996.

16 Dvorkin L.I. Stroitel'nye materialy iz othodov promyshlennosti: uchebno-spravochnoe posobie / L.I. Dvorkin, O.L. Dvorkin. Rostov n/D: Feniks, 2007. 368 s.

17 Mikul'skij V.G. Stroitel'nye materialy (materialovedenie i tehnologija): Uchebnoe posobie. M.: IASV, 2002. 536 s.

18 Syr'evaja smes' i sposob izgotovlenija keramicheskikh izdelij: pat. 2374206 Ros. Federacija № 2008146325/03; zajavl. 25.11.2008; opubl. 27.11.2009.

19 Keramicheskaja massa dlja stenovyh izdelij, preimushhestvenno kirpicha keramicheskogo: pat. 2110498 Ros. Federacija №96107359/03; zajavl. 03.04.1996; opubl. 10.05.1998.

20 Keramicheskaja massa dlja proizvodstva kirpicha, cherepicy: pat. 2374205 Ros. Federacija №2008133694/03; zajavl. 15.08.2008; opubl. 27.11.2009.

21 Keramicheskaja massa dlja izgotovlenija kirpicha: pat. 2308434 Ros. Federacija №2006103426/03; zajavl. 06.02.2006; opubl. 20.10.2007.

22 Keramicheskaja massa dlja izgotovlenija keramicheskogo kirpicha: pat. 2398751 Ros. Federacija №2009124678/03; zajavl. 29.06.2009; opubl. 10.09.2010.

23 Keramicheskaja massa dlja izgotovlenija keramicheskogo kirpicha: pat. 2466112 Ros. Federacija №2011114768/03; zajavl. 14.04.2011; opubl. 14.04.2011.

24 Keramicheskaja massa dlja poluchenija kirpicha: pat. 2448926 Ros. Federacija №2010142814/03; zajavl. 19.10.2010; opubl. 27.04.2012.

25 Kosulina T.P., Al'varis Ja.A., Solnceva T.A. Issledovanie tverdyh othodov neftegazovogo kompleksa i ispol'zovanie ih v kachestve VMR. 1. Sostav zagrijaznenij, obrazujushhihsja na silikagele pri podgotovke prirodnogo gaza k transportu // Zashhita okruzhajushhej sredy v neftegazovom komplekse. 2008. №1. S. 16-20.

26 Kosulina T.P., Solnceva T.A., Levashov A.S., Al'varis Ja.A. Issledovanie tverdyh othodov neftegazovogo kompleksa i ispol'zovanie ih v kachestve VMR. 3. O strukture zagrijaznenij i klasse opasnosti otrabotannogo silikagelja – othoda gazope-rerabotki // Zashhita okruzhajushhej sredy v neftegazovom komplekse. 2009. №2. S. 33-38.

27 Metodika opredelenija jemissii zagrijaznjajushhih veshhestv iz othodov neftegazovoj otrasli metodom kolichestvennoj tonkoslojnoj hromatografii s primeneniem densitometra Sorbfil. Krasnodar, 2013, 16 s.

28 OST 21-78-88 Syr'e glinistoe (gornye porody) dlja proizvodstva keramicheskikh kirpicha i kamnej. Tehnicheskie trebovanija. Metody ispytanij.

29 Buravchuk N.I. Resursosberezhenie v tehnologii stroitel'nyh materialov: uchebnoe posobie. Roston n/Donu: Izd. JuFU, 2009. 224 s.

30 GOST 530-2012 Kirpich i kamen' keramicheskie. Obshhie tehicheskie uslovija