

АНАЛИЗ НА ПРИЛОЖЕНИЕТО НА ЕСТЕСТВЕН БЪЛГАРИТ И ОТПАДЪЦИ ОТ НЕФТОПРЕРАБОТВАТЕЛНИТЕ ЗАВОДИ ПРИ СИНТЕЗА НА ДЕКОРАТИВНА СЪКЛОКЕРАМИКА

Д-р инж. Нина Недева

Технически университет – Варна

Резюме: Съклокерамични материали са получени чрез използване на естествен българит, варовик, кварцов пясък и отработен алуминиево-оксиден защитен слой от реактори за хидроочистка на нефтени фракции. Химичният състав на изходните суровини е определен чрез рентгенофлуоресцентен анализ. Термичното поведение на стъклените фрити е изследвано чрез диференциално-термичен анализ, а фазовият състав на природната скала и синтезираните материали – чрез рентгенова дифракция. Получените фрити са подложени на двустепенна термична обработка при 950 °C и 1050 °C. При изследваните състави основната установена кристална фаза е β -CaSiO₃ (β -воластонит), като в материалите се установява и остатъчен кварц. При увеличаване на съдържанието на отработения защитен слой от 0 до 10 мас.% съдържанието на β -воластонит се увеличава от 68 до 75 %, а съдържанието на кварц намалява от 20 до 10 %. Плътността на получените образци е в интервала 2600–2900 kg/m³. Получените материали имат кафяв до зелено-кафяв цвят и мрамороподобен външен вид. Резултатите показват възможност за използване на българит в комбинация с отпадъчен алуминиево-оксиден защитен слой като вторична суровина за получаване на декоративни съклокерамични материали.

Ключови думи: съклокерамика, българит, β -воластонит, отпадъци от нефтопреработката, защитен слой, рециклиране

ANALYSIS OF UTILIZATION OF NATURAL BULGARITE AND PETROLEUM REFINERY WASTE IN THE SYNTHESIS OF DECORATIVE GLASS-CERAMICS

Dr. Eng. Nina Nedeva

Technical University of Varna

Abstract: Glass-ceramic materials were prepared using natural Bulgarite, limestone, quartz sand and spent alumina-based guard-layer material originating from petroleum hydrotreating reactors. The chemical composition of the starting materials was determined by X-ray fluorescence analysis. The thermal behaviour of the glass frits was studied by differential thermal analysis, while the phase composition of the natural rock and the synthesized materials was investigated by X-ray diffraction. The frits were subjected to a two-stage heat treatment at 950 °C and 1050 °C. β -CaSiO₃ (β -wollastonite) was identified as the main crystalline phase,

together with residual quartz. With increasing spent guard-layer content from 0 to 10 wt.%, the reported β -wollastonite content increased from 68 to 75 %, while the quartz content decreased from 20 to 10 %. The density of the obtained samples was 2600–2900 kg/m³. The materials exhibited brown to green-brown colours and a marble-like appearance. The results indicate the potential of combining natural Bulgarite with alumina-rich refinery waste as an alternative raw-material route for decorative glass-ceramic production.

Keywords: *пециклиране, Bulgarite, β -wollastonite, petroleum refinery waste, guard layer, recycling*

1. Въведение

Стъклокерамиките са поликристални материали, получени чрез контролирана кристализация на предварително образувана стъклена фаза. Комбинацията от стъклена матрица и кристални фази позволява съчетаване на декоративни характеристики с механична и химична устойчивост, поради което тези материали намират приложение в строителството, архитектурата и специализирани технически области [1, 9, 10].

Използването на природни скали като суровини за стъклокерамики е утвърден подход. Българитът от находището край Българово е изследван като компонент за получаване на облицовъчни стъклокерамики с мрамороподобна повърхност. В тези материали β -CaSiO₃ и кварц са установени като основни кристални фази, като количеството на β -воластонита и средният размер на кристалите се изменят с промяната на съдържанието на българит [2].

Същевременно използването на отпадъци като суровини за стъклокерамики е част от по-широка научна тенденция, насочена към превръщане на промишлени отпадъчни потоци в материали с добавена стойност [9, 10, 13]. В литературата са описани стъклокерамики, получени от шлаки, пепели, отпадъчно стъкло и други силикатни остатъци, при които фазовият състав и свойствата се управляват чрез химичния състав и режима на кристализация [13, 14, 15].

Особен интерес представляват отпадъците от нефтопреработването. Отработеният защитен слой от реактори за хидроочистка на дизелови фракции е богат на Al₂O₃ и може да бъде включен в състави за керамични материали. Предходно изследване на авторски колектив показва, че добавянето на 7–10 мас.% от такъв отпадък към стъклокерамични състави на основата на българит не води до съществено влошаване на основните свойства, като променя цвета и външния вид на материалите [8]. Други изследвания показват възможност за оползотворяване на отпадъци от нефтопреработката при синтеза на цветни керамични материали [3, 6].

Тези резултати обаче не изчерпват въпроса за връзката между съдържанието на алуминиево-оксидния отпадък, термичното поведение на фритите и фазовия състав на получената стъклокерамика. Съвременните изследвания подчертават значението на контролираната кристализация и на съотношението CaO–Al₂O₃–SiO₂ за образуването и стабилизирането на воластонитови фази [11, 12].

Целта на настоящото изследване е да се оцени влиянието на отработения алуминиево-оксиден защитен слой в съдържание 0–10 мас.% върху термичното поведение на стъклените фрити, фазовия състав и плътността на стъклокерамични

материали, получени от българит, варовик и кварцов пясък, както и да се оцени потенциалът на получените материали за декоративно приложение. За постигане на тази цел са сравнени пет рецептури с постепенно увеличаване на съдържанието на защитния слой.

2. Материали и методи

2.1. Изходни суровини и химичен състав

Използвани са естествен българит от находището край гр. Българово, варовик, кварцов пясък и отработен защитен слой от алуминиев оксид, получен при експлоатация на реактори за хидроочистка на нефтени фракции. Защитният слой е материал, поставян над активния катализаторен слой с цел защита на катализатора от входния поток и подпомагане равномерното разпределение на суровината. След експлоатация материалът се заменя.

Химичният състав на суровините е определен чрез рентгенофлуоресцентен анализ (XRF), извършен на спектрометър Rigaku ZSX Primus IV, предназначен за количествен анализ на твърди материали и прахови проби, и е извършен в лаборатория на SGS.

2.2. Приготвяне на стъклените фрити и термична обработка

Изходните суровини са смлени поотделно в лабораторна топкова мелница и са хомогенизирани. От всяка рецептура е приготвена шихта с маса 100 g. Шихтите са стопени в корундов тигел при 1400–1500 °C за 1 h. След охлаждане стопилките са гранулирани във вода, изсушени и смлени. Получените фрити са използвани за двустепенна термична обработка.

Така приготвените маси са формовани в матрица 30×30×2 cm с разглобяеми бордове и е подложени на двустепенна термична обработка. Първият етап е при 950 °C с изотермично задържане 30 min, а вторият – при 1050 °C с изотермично задържане 60min.

2.3. Аналитични методи

Диференциално-термичният анализ на стъклените фрити е проведен на апарат Derivatograph-Q (MOM - Унгария) до 1000 °C при скорост на нагряване 10 °C/min и α -Al₂O₃ като еталон. Извършен е в лаборатория на ГЕОЛАБ. Тези условия са съгласувани с описаната в литературния обзор процедура за стъклокерамични състави [8].

Рентгеновата дифракция (XRD) е проведена на рентгенов дифрактометър Siemens D-500, а микрофотографиите на сканиращ електронен микроскоп Hitachi S-4800 FE-SEM.

Плътноста на получените образци е определена чрез хидростатичния метод, а химичната устойчивост – чрез загуба на маса след третиране с HCl и NaOH.

Определянето на цвета на получените стъклокерамични образци е извършено с колориметър Lobibont PFXi (Tintometer Ltd., UK), като са определени цветовите координати.

3. Резултати и обсъждане

Химичният състав на изходните суровини е представен в табл. 1. Рецептурният състав на изходните шихти е даден в табл. 2.

На фиг. 1 са представени ДТА кривите на фритите с българит. На фиг. 2 са дадени резултатите от РФА анализа природната скала, а на фиг. 3 – на стъклокерамиките. В табл. 3 са дадените идентифицираните фази в българит, а в табл. 4 са представени плътността и химическата устойчивост на синтезираните образци.

В табл. 5 са дадени минерални фази, количествено съдържание и среден размер на кристалите в синтезираните стъклокерамики, в табл. 6 са представени, основни цветове и характерните им цветови коефициенти по системата sRGB.

На фиг. 4 са представени микрофотографии на българит, фрита и стъклокерамики.

Таблица 1

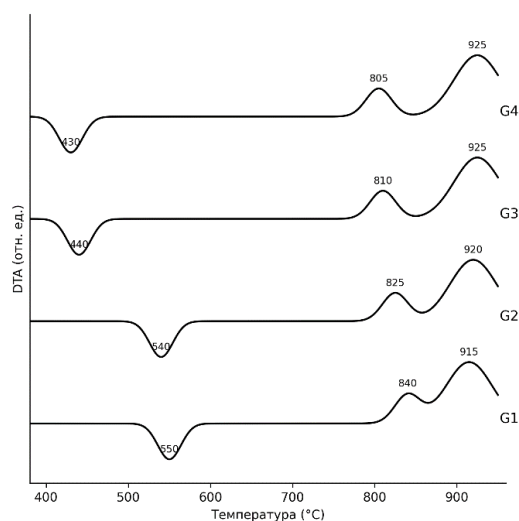
Химичен състав (мас. %) на изходните суровини, определен чрез XRF анализ

Оксид, мас. %	Българит	Варовик	Кварцов пясък	Защитен слой
SiO ₂	59,3	1,5	99,8	–
Al ₂ O ₃	18,5	0,1	-	99,1
CaO	1,9	64,0	–	–
Na ₂ O	4,7	10,0	–	–
K ₂ O	8,1	–	–	–
MgO	2,3	8,5	–	0,3
MnO	0,7	–	0,2	-
Fe ₂ O ₃	2,5	10,8	–	0,3
FeO	1,7	–	–	0,3
TiO ₂	0,1	0,1	–	
P ₂ O ₅	0,2	5,0	–	–
Загуби при наляване	1,9	44,0	–	–

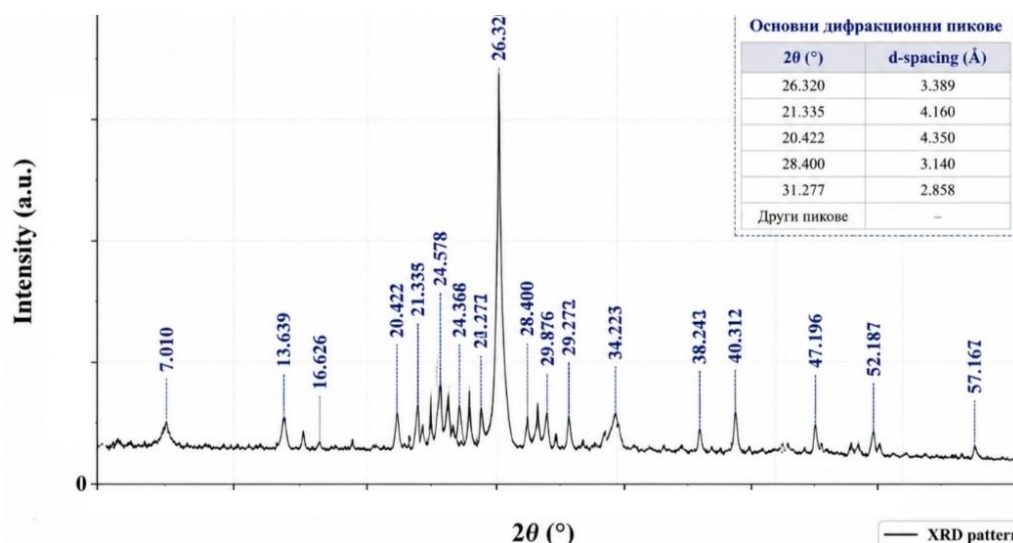
Таблица 2

Рецептурен състав на стъклата за стъклокерамика с отпадък (g)

Образец	Българит,	Варовик,	Кварцов пясък	Защитен слой	Обща маса
GC1	50	20	30	0	100
GC2	43	20	30	7	100
GC3	42	20	30	8	100
GC4	41	20	30	9	100
GC5	40	20	30	10	100



Фиг. 1. Диференциално-термични (DTA) криви на стъклените фрити за получаване на стъклокерамични материали

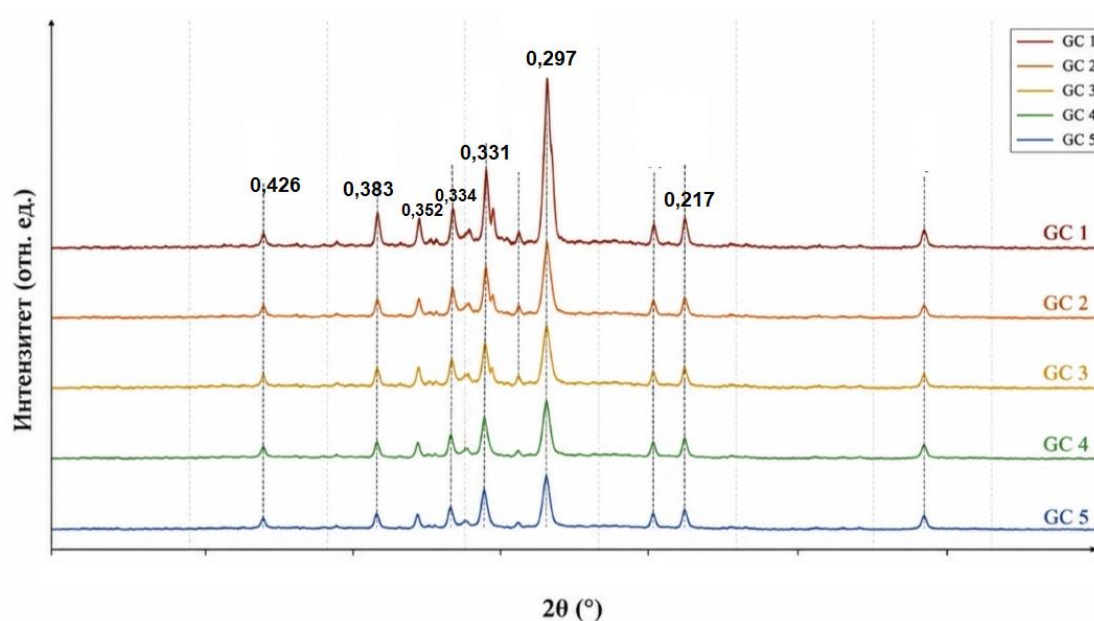


Фиг. 2. Дифрактограма (XRD) на природната скала българит от находището край гр. Българово, България

Таблица 3

Идентифицираните фази в българита

Фаза	Химична формула	ICDD №	d,(Å)
Ортоклаз (К-фелдшпат)	$KAlSi_3O_8$	PDF 31-0966	4,20 – 3,99 – 3,24 – 2,97
Плаггиоклаз	$CaAl_2Si_2O_8$ – $NaAlSi_3O_8$	PDF 41-1486	4,04 – 3,75 – 3,21 – 2,95
Магнетит	Fe_3O_4	PDF 19-0629	2,97 – 2,53 – 2,10 – 1,61
Апатит	$Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$	PDF 09-0432	2,81 – 2,72 – 2,62 – 1,94

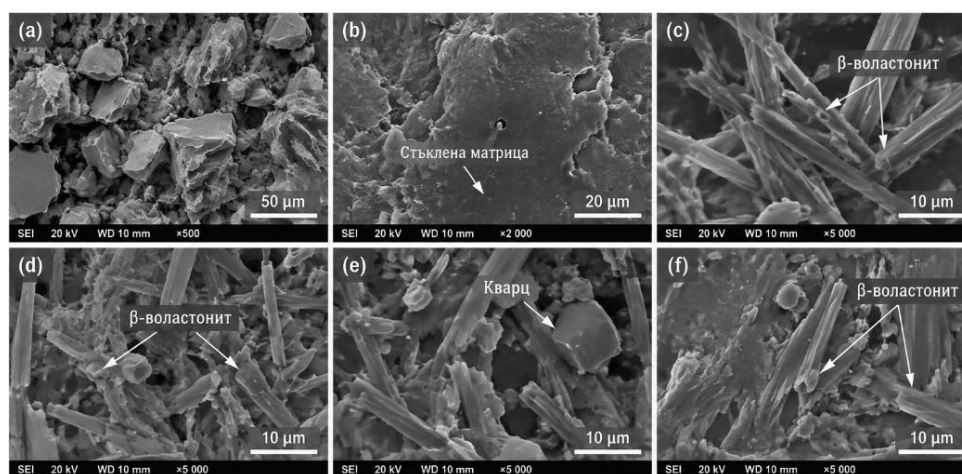


Фиг. 3. Дифрактограми на стъклокерамика

Таблица 4

Плътност и химическа устойчивост (загуба на маса при химично въздействие) на синтезираните стъклокерамики.

Образец	ρ , kg/m ³	Загуба при NaOH, мас. %	Загуба при HCl, мас. %
GC1	2600	4	1
GC2	2800	3	1
GC3	2800	3	2
GC4	2900	4	2
GC5	2900	4	2



Фигура 4. Електронно-микроскопски изображения: а – българит; б – стъклена фрита; с – образец GC1; d - образец GC3; e- образец GC4; f-полиран образец GC3

Таблица 5

Минерални фази, тяхното количествено съдържание и среден размер на кристалите (d, μm) в синтезираните стъклокерамики (%) с българит

Проба	Среден размер, nm	β – Wollastonite (PDF 27-0088)	Quartz (PDF 46-1045)
GC1	150	68	20
GC2	180	72	15
GC3	200	74	12
GC4	250	75	10

Таблица 6

Основни цветове и цветови коефициенти на получената стъклокерамични образци с отпадък

Образец	Цветови коефициенти						Цвят
	X	Y	Z	S	V	H	
GC 1	0,231	0,153	0,078	0,663	0,231	29	Кафяв
GC 2	0,231	0,192	0,078	0,663	0,231	45	Кафяв
GC 3	0,231	0,224	0,110	0,525	0,231	56	Зелено-кафяв
GC 4	0,255	0,243	0,122	0,525	0,255	54	Зелено-кафяв
GC 5	0,255	0,239	0,137	0,463	0,255	53	Зелено-кафяв

X - Червен; Y - Зелен; Z – Син; S-Насищане; V- Ценност; H- Ньюанс(0-360°)

Изследванията показват, че българитът представлява вулканска скала. Изградена е главно от плагиоклаз, ортоклаз и пироксен с размер на кристалите от 20 до 150 μm , като преобладава ортоклазът. Като акцесорни минерали са установени магнетит и апатит. Рентгенофазовият анализ на природния материал (фиг. 2 и табл. 3) е в съответствие с този минералогичен състав. Регистрираните основни отражения отговарят на K–Na фелдшпатови и плагиоклазови фази, а слабо интензивните пикове – Fe-съдържащи и фосфатни акцесорни фази. Известно е, че българитът е полиминерална скала.

Свежият защитен слой се поставя в реактора над основния слой на катализатора и има двойна роля – предпазва от входния поток и подпомага равномерното разпределение на суровината върху активния слой. При презареждане на реактора, той се заменя. По данните от XRF анализа (табл. 1) защитният слой е алуминиево-оксиден материал и неговото включване променя съотношението $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ в изходните шихти.

Чрез контролирана кристализация са получени пет стъклокерамични образци – GC1–GC5, съдържащи съответно 0, 7, 8, 9 и 10 мас.% отработен защитен слой. При изходните маси българитът, варовикът и кварцовият пясък са основни компоненти на шихтата, като количеството на българита намалява от 50 g при GC1 до 40 g при GC5. По

този начин влиянието на защитния слой се променя в границите 0–10 мас.% за сметка на българита.

При диференциално-термичния анализ (фиг. 1) се установява ендотермичен ефект в интервала приблизително 430–550 °C и два екзотермични ефекта в областите 804–841 °C и 914–924 °C. Ендотермичният ефект се дължи на процеси на структурно пренареждане и омекване на стъклената фаза, докато екзотермичните ефекти показват процесите на зародишообразуване и последваща кристализация. С изменението на съдържанието на защитния слой температурните положения на екзотермичните ефекти се изменят в тесен интервал, което показва, че добавянето на 7–10 мас.% отпадъчен защитен слой не променя процеса на кристализация. В същото време присъствието на Al_2O_3 оказва влияние върху кинетиката на процеса и съотношението между отделните кристални фази (табл. 5).

Рентгенограмите на синтезираните материали (фиг. 3) показват ясно изразена кристализация след двустепенната термична обработка. Основната фаза е β -воластонитът (β - $CaSiO_3$), d (nm): 0,383; 0,352; 0,331; 0,297; 0,217. Остатъчният кварц се характеризира с d (nm): 0,426; 0,334. Наличието на тези отражения във всички изследвани състави показва, че основната кристализационна схема се запазва при добавяне на отпадния защитен слой.

Количеството на β -воластонита при GC1–GC4 нараства от 68 до 75 %, докато съдържанието на кварц намалява от 20 до 10 %. Средният размер на кристалите се увеличава от 150 до 250 μm (фиг. 4, табл. 5). Това се дължи на промяната на химичния състав на шихтата и наличието на Al_2O_3 -съдържащ отпадък. Наблюдава се развитие на кристалната фаза и нарастване на средния размер на кристалите.

При стъклокерамичните образци се наблюдават кристали с игловидна до призматична морфология, разпределени в стъклена матрица. При GC3 β -воластонитовите кристали са ясно различни, докато в отделни области се наблюдават и по-компактни частици, интерпретирани като остатъчна силикатна/кварцова фаза. Изображението на полираната повърхност на GC3 показва относително плътна микроструктура (фиг. 4). Тези наблюдения подкрепят извода от XRD за формиране на значително количество β -воластонит.

Плътността на получените образци се изменя от 2600 kg/m³ при GC1 до 2900 kg/m³ при GC4 и GC5 (табл. 4). Най-същественото изменение се наблюдава още при въвеждането на 7 мас.% защитен слой, след което стойността се запазва 2800 kg/m³ при GC2 и GC3 и достига 2900 kg/m³ при GC4 и GC5. Нарастването на плътността се дължи на развитието на кристалната фаза и промяната на химичния състав.

Химичната устойчивост, оценена чрез загубата на маса при въздействие с NaOH и HCl, показва умерени изменения (табл. 4). При NaOH загубата е 4 % за GC1, 3 % за GC2 и GC3 и 4 % за GC4 и GC5. При HCl тя е 1 % за GC1 и GC2 и 2 % за GC3–GC5. Увеличаване на съдържанието на отпадния защитен слой в изходните състави не оказва съществено влияние. Алкалната загуба е като цяло по-висока от киселинната. Това се дължи на по-лесното взаимодействие на силикатната стъклена фаза с хидроксидни йони.

Цветът на получените образци се изменя от кафяв при GC1 и GC2 към зелено-кафяв при GC3–GC5 (табл. 6). Координатите X, Y, Z и параметрите S, V и H показват

систематична промяна на цветовото възприятие при увеличаване съдържанието на защитния слой. GC3, GC4 и GC5 имат близък зелено-кафяв характер, но се различават по числените цветови координати. Тази промяна може да бъде свързана с изменението на съотношението между стъклената и кристалната фаза и с внасянето на Al-съдържащия отпадък.

Добавянето на 7–10 мас.% отработен защитен слой може да бъде реализирано без промяна на основната кристализационна схема. При изследваните състави β -воластонитът остава доминиращата кристална фаза, а количеството му при GC1–GC4 се увеличава от 68 до 75 %. Паралелно с това съдържанието на остатъчния кварц намалява от 20 до 10 %, средният размер на кристалите нараства от 150 до 250 μm , а обемната плътност се увеличава от 2600 до 2900 kg/m^3 . Получените кафяви и зелено-кафяви тонове и мрамороподобният външен вид показват потенциал за декоративно приложение.

4. Заключение

Получена е стъклокерамика притежаваща мрамороподобна повърхност с кафяв и зелено – кафяв цвят, като в състава е включен и отпадъчен защитен слой от реактори за хидроочистване. Внасянето на защитен слой в количество 7 – 10 % не влияе върху свойствата на стъклокерамиката, а влошава единствено външния ѝ вид като изчезва блясъкът. Такъв отпадък може да се влага в състава на стъклокерамика в количество 8 – 9 %. Получените стъклокерамични образци се отличават плътност - 2600 - 2900 kg/m^3 .

Използвана литература

1. Bozadjiev L., G. Georgiev, R. Bozadjiev & M. Doynov (2010), Sintered Basanite Glass-Ceramics-Potentially New Material for Immobilization of Radioactive Waste, *Interceram* 59 (6), 356-357
2. Doynov M., M. Sviretcova & B. Bogdanov (2008), Wall-covering Glass Ceramics Obtained with the Participation of Natural Rock Materials, *Interceram* 57 (5), 342-345
3. Doynov M., Ts. Dimitrov & M. Kokkori (2013), Synthesis of ceramics in different colors from industrial waste, *International Journal of Ecology*, 1-4
4. Eldera, S.S., Aldawsari, S. & Hamzawy, E.M.A. (2023). Utilization of Waste Glass with Natural Pozzolan in the Production of Self-Glazed Glass-Ceramic Materials, *Nanotechnology Reviews*, 12(1), 20220565. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0565>
5. Huang, Y., Chen, Z., Liu, Y., Lu, J.-X., Bian, Z., Yio, M., Cheeseman, C., Wang & F., Poon, C.S. (2024). Recycling of Waste Glass and Incinerated Sewage Sludge Ash in Glass-Ceramics, *Waste Management*, 174, 229–239. DOI:10.1016/j.wasman.2023.12.007
6. Khater, G.A., El-Kheshen, A.A. & Farag, M.M. (2022). Synthesis and Characterization of Cordierite and Wollastonite Glass-Ceramics Derived from

- Industrial Wastes and Natural Raw Materials. *Materials*, 15(10), 3534. <https://doi.org/10.3390/ma15103534>
7. Sviretcova M., M. Doynov & L. Bozadjiev (2008). Electron microscopy and spectroscopy investigation of glass-ceramic from bulgarite, *GEOSCIENCES – Proceedings*, 23-24
 8. Sviretcova M., M. Doynov & Tz. Dimitrov (2010), Glass-ceramics containing waste guard layer from facilities for hydropurification of diesel fractions, *Industrial Ceramics*, 30 (1), 1-5
 9. Rawlings, R. D., Wu, J. P., Boccaccini, A. R. (2006). Glass-ceramics: Their production from wastes—A review. *Journal of Materials Science*, 41, 733–761. DOI: 10.1007/s10853-006-6554-3
 10. Chinnam, R. K., Francis, A. A., Will, J., Bernardo, E., Boccaccini, A. R. (2013). Functional glasses and glass-ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 365, 63–74. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.006
 11. Tulyaganov, D. U., Dimitriadis, K., Agathopoulos, S., Baino, F., Fernandes, H. R. (2024). Wollastonite-containing glass-ceramics from the CaO–Al₂O₃–SiO₂ and CaO–MgO–SiO₂ ternary systems. *Open Ceramics*, 17, 100507. DOI: 10.1016/j.oceram.2023.100507
 12. Huang, Y., Chen, Z., Liu, Y., et al. (2024). Recycling of Waste Glass and Incinerated Sewage Sludge Ash in Glass-Ceramics. *Waste Management*, 174, 229–239. DOI: 10.1016/j.wasman.2023.12.007
 13. Aliyu, Z. S., Abdullahi, Y. (2025). Effect of Alumina Addition on the Properties of Glass-Ceramics Derived from Waste Window Glass via Sintercrystallization. *Uniosun Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 7(2). DOI: 10.64980/ujees.v7i2.436
 14. Wu, J. P., Rawlings, R. D., Boccaccini, A. R., Dlouhy, I. et al. (2006). A Glass–Ceramic Derived from High TiO₂-Containing Slag: Microstructural Development and Mechanical Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(8), 2426–2433. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01089.x
 15. Khater, G. A., El-Kheshen, A. A., Farag, M. M. (2022). Synthesis and Characterization of Cordierite and Wollastonite Glass-Ceramics Derived from Industrial Wastes and Natural Raw Materials. *Materials*, 15(10), 3534. DOI: 10.3390/ma15103534