

Г. И. Туктарова, А. А. Юсупова, Р. Т. Ахметова, А. И. Хацринов,
В. А. Гревцев, А. М. Губайдуллина

ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВАТОРА ХЛОРИДА ЦИНКА

Ключевые слова: хлорид цинка, диоксид кремния, серный расплав, сульфидные композиционные материалы.

Получены сульфидные композиционные материалы с использованием модифицирующей добавки хлорида цинка, которая в свою очередь способствует раскрытию серного кольца и активации поверхности диоксида кремния, что обеспечивает химическое взаимодействие компонентов в системе и высокие эксплуатационные характеристики.

Keywords: zink chloride, silicon dioxide, sulfur melt, sulfide composite.

Sulfide composites were obtained by using modifying additives $ZnCl_2$, which in turn contributes for the disclosure of the ring sulfur and activate of the silicon dioxide surface, which provides the chemical interaction between components in the system and high performance characteristics.

Введение

Одним из важных направлений научно-технического развития является создание и внедрение новых технологий и материалов, обеспечивающих ресурсосбережение и отвечающих требованиям экологии. В этом плане особое значение приобретают вопросы переработки промышленных отходов и побочных продуктов. В настоящее время многотоннажным отходом является сера нефтеперерабатывающего комплекса.

Известны технологии серных композиционных материалов, в которых в качестве наполнителя используется кварцевый песок. Поэтому взаимодействие между компонентами обусловлены лишь физическими силами [1] и такие композиционные материалы обладают недостаточной прочностью. Между тем, сульфидные композиции, полученные при химическом взаимодействии компонентов, обладают рядом положительных свойств, таких как быстрый набор прочности, высокая прочность, химическая стойкость к ряду агрессивных продуктов, низкое водопоглощение и соответственно высокая морозостойкость. Очевидно, что обеспечение химического взаимодействия компонентов является залогом высоких механических и эксплуатационных свойств.

Известны способы изменения свойств поверхности аморфного диоксида кремния путем обработки его хлоридами некоторых элементов. Например, метод молекулярного насаивания (МН) и др. [2, 3]. Из анализа литературных источников следует [5], что сульфидные композиционные материалы, полученные с применением модифицирующих добавок электрофильных агентов, имеют более высокие прочностные и эксплуатационные свойства. В качестве добавок можно использовать, например, хлорид алюминия или хлорид титана. Эффективным, на наш взгляд, было бы использование в качестве активатора хлорида цинка, который, способен хемосорбироваться на поверхности аморфного диоксида кремния, увеличивая число активных центров, с другой стороны - способствовать раскрытию серного кольца, образуя реакционно-

активные радикалы, что обеспечит химическое взаимодействие компонентов в системе.

Поскольку используемая нами в исследованиях порода содержит в своем составе до 67% аморфного диоксида кремния, мы предположили, что при обработке ее хлоридом цинка произойдет химическая реакция между подводимым реагентом и функциональными группами поверхности, что в дальнейшем и определит возможность химического взаимодействия компонентов в системе и получение материала с более высокими прочностными и эксплуатационными свойствами.

Цель работы – разработка технологии сульфидов и композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами с использованием активатора хлорида цинка.

В рамках работы было исследовано влияние хлорида цинка на реологические свойства серного расплава.

Исследования проводили на приборе ВУБ-20. Для сравнения был взят чистый серный расплав и расплав, модифицированный $ZnCl_2$. Известно [6], что низкая вязкость серного расплава обусловлена появлением в расплаве химически активных коротких радикалов серы, а высокая вязкость - ее полимеризацией.

Как показали исследования при добавлении хлорида цинка, вязкость серного расплава остается неизменно низкой во всем температурном интервале. Следовательно, хлорид цинка способствует образованию и стабилизации огромного числа коротких реакционноспособных радикалов. Модифицирование аморфного силикагеля хлоридом цинка показало трехкратное увеличение количества поверхностных активных центров. Таким образом, использование хлорида цинка существенно активизирует компоненты и, значит, его использование в технологии сульфидов обоснованно.

Экспериментальная часть. Методика получения сульфидных композиционных материалов

В качестве аморфного диоксида кремния в работе использовалась опал-кристобалитовая порода Добринского месторождения, содержащая до 70% аморфного диоксида кремния. В качестве свя-

зующего использовали серу (S) – отход Нижнекамского НПЗ с содержанием основного вещества 99,98 % мас. (ГОСТ 127-93).

Измельченную серу и наполнитель взвешивали в заданных соотношениях. Предварительно измельченную в шаровой мельнице кремнеземсодержащую породу (размер частиц не более 0,5 мм), модифицировали хлоридом цинка с последующей термообработкой в муфельной печи при температуре 200⁰С в течение 1 часа. Далее модифицированную породу смешивали с песком до однородного состояния и добавляли в расплавленную серу. Полученную смесь нагревали при температуре 130 – 140⁰С в течение 20 минут при постоянном перемешивании. Образцы композиций готовили горячим прессованием цилиндров при давлении 120 кг/см² на лабораторном гидравлическом прессе.

При приготовлении композиций изменяли следующие параметры:

1) Соотношение вяжущего и наполнителя (опоки и кварцевый песок): 1:1; 1,5:1

2) Содержание хлорида цинка (ZnCl₂), масс.% от количества наполнителя: 0, 1, 3 и 10.

3) Состав наполнителя (100% ОКП, 50% ОКП и 50 % песка, 25% ОКП и 75 % песка)

Готовые образцы выдерживали 24 часа и затем подвергали испытаниям на физико-механические и эксплуатационные свойства.

Результаты испытаний и их обсуждения

Результаты испытаний на прочность, водопоглощение и плотность представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Состав и свойства полученных композиционных материалов, Р-прочность, МПа; W- водопоглощение, %; ρ-плотность, г/м³

№ п/п	Состав, % масс.				Рсж, МПа	W, %	ρ, г/м ³
	S: (ОКП + П)	ОКП	Песок	ZnCl ₂			
1	1:1	25	75	0	40	9	2,2
2	1:1	25	75	1	70	4	2,5
3	1:1	100	-	3	70	7	3
4	1,5:1	25	75	0	42	10	2,2
5	1,5:1	25	75	1	68	1	2,3
6	1,5:1	25	75	3	65	2	1,9
7	1,5:1	50	50	3	71	2	4
8	1,5:1	75	25	3	80	13	3
9	1,5:1	75	25	10	70	5	3,6

При увеличении содержания наполнителя (соотношение сера: наполнитель-1:1,5) исходная смесь была сыпучей и полученные композиты имели неоднородную структуру, что связано, главным образом, с недостатком вяжущего. При увеличении содержания вяжущего (соотношении сера: наполнителя-2:1), исходная смесь была жидкой, расплавленная сера вытекала из форм, что затрудняло технологический процесс. Поэтому мы выбрали соотношение серы к наполнителю: 1:1 и 1,5:1.

Из приведенных данных видно, что с увеличением количества породы прочность образцов возрастает до 80%. Но данные образцы оказались не водостойкими (W=9-13%), что обусловлено высокими сорбционными свойствами опал-кristобалитовой породы. При уменьшении содержания опоки и увеличении количества песка в соотношениях наполнителя: (50%:50% и 25%:75%) образцы достигали прочности до 50-70МПа, и водопоглощение варьировалось от 4 до 1%.

Таким образом, для системы сера– кремнезем содержащая порода – песок, наполнитель вносит двойной вклад. С одной стороны аморфный диоксид кремния обеспечивает химическое взаимодействие компонентов системы, тем самым придавая образцам высокую прочность. С другой стороны кварцевый песок обеспечивает низкое водопоглощение образцов.

Для всех имеющихся составов прослеживается общая зависимость влияния добавки хлорида цинка на водопоглощение, при увеличении количества хлорида цинка до 10 %, водопоглощение практически отсутствует, и на прочность образцов при увеличении содержания хлорида цинка от 1–3% прочность образцов повышается, а уже с 3-10% незначительно уменьшается.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты испытаний образцов, минеральная часть которых состоит из 50% породы и 50% песка:

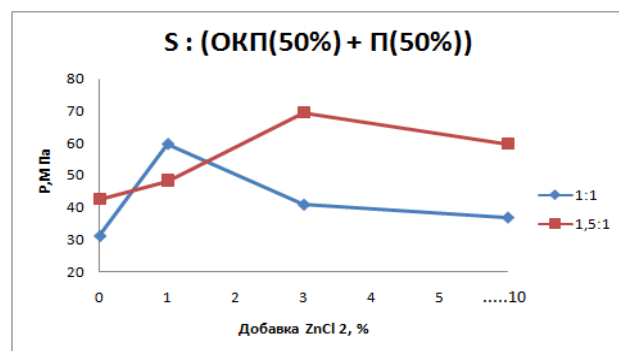


Рис. 1 - Прочность при сжатии образцов СКМ в зависимости от соотношения сера: наполнитель и количества добавки хлорида цинка, соотношение ОКП : песок = 50:50

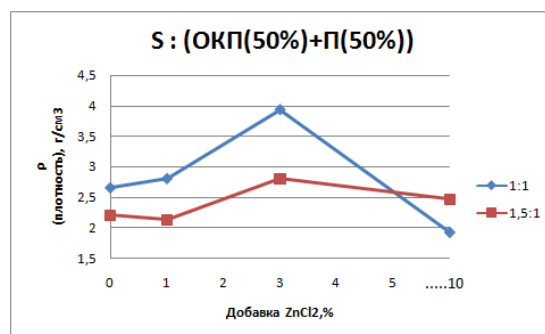


Рис. 2 - Плотность образцов СКМ в зависимости от соотношения сера: наполнитель и количества добавки хлорида цинка, соотношение ОКП: песок = 50:50

Наибольшую прочность от 40 до 71 МПа, имеют образцы состава с добавкой 3% хлорида цинка. Плотность этих образцов составила 4 и 2,8 г/см³, соответственно. Водопоглощение данных образцов соответствует требованиям ГОСТа на бетоны.

Оптимальным составом по комплексу свойств является сера: опал-кristобалит (50%) и песок (50%), при соотношении S: ОКП=1,5:1 и добавки в количестве 3%, имеющие оптимальные прочностные (71 МПа) и водостойкие характеристики.

Микрофотография образца (микроскоп МРБ-40 с увеличением в 32 раза) оптимального состава серы: наполнитель 1,5:1 и соотношения наполнителя (50% опал-кristобалита и 50% песка) с количеством добавки хлорида цинка 3%, представлена на рис. 3

При получении серных образцов на поверхности наполнителя в процессе остывания серы формируются однородные кристаллы, размеры которых значительно меньше, чем в объеме свободной серы.

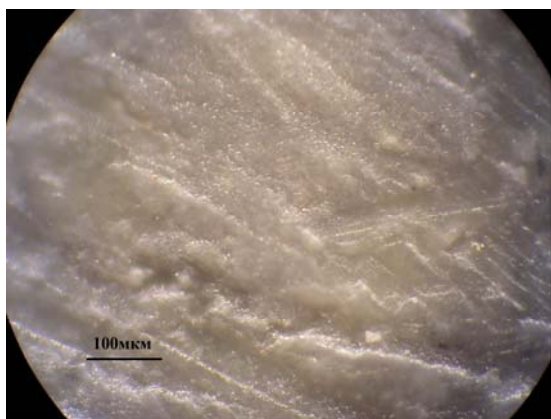


Рис. 3 - Микрофотография поверхности сульфидного композиционного материала на основе кремнезем содержащей породы, модифицированного хлоридом цинка (3% мас.) при 200°C, соотношение вяжущее: наполнитель – 1,5:1; увеличение x 250

При оптимальной степени наполнения практически вся сера переходит в более однородные и мелкокристаллические сульфиды, и химическое взаимодействие серы с поверхностью наполнителя под действием электрофильного активатора – хлорида цинка, обуславливает значительное

повышение прочности и более однородную структуру композиций (рис. 3).

Таким образом, повышение прочностных и водостойких свойств полученных сульфидных композиционных материалов, можно объяснить химическим взаимодействием компонентов в системе и формированием плотной однородной структуры материалов. Указанные материалы имеют наиболее высокие значения прочности (до 71 МПа) и низкие значения водопоглощения (1-2% масс.). Разработанные составы можно использовать при изготовлении ряда строительных материалов: тротуарной плитки, брусчатки, дорожных материалов и т.д.

Выводы

1 Оптимизированы составы композиций и технологические параметры при получении сульфидов из серы нефтегазового комплекса.

2 Получены сульфидные композиционные материалы на основе серы, кремнеземсодержащей породы и добавки хлорида цинка. Прочность оптимальных образцов с применением 3% ZnCl₂, увеличилась с 40 до 71 МПа, водопоглощение уменьшилось в 2 раза.

3 Микроскопическими исследованиями установлено, что образцы оптимального состава имеют плотную однородную структуру, обеспечивающую высокие физико-механические свойства материала.

Литература

- 1 А.Н. Воглушев Бетон и железобетон, №5, стр. 51 (1997)
- 2 В.Б. Алесковский Курс химии надмолекулярных соединений. ЛГУ, Л., 1967, 407 с.
- 3 Г.В. Лисичкин Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. Наука, Москва, 1996, 247 с.
- 4 Т. Г. Ахметов, В. М. Бусыгин, Р. Т. Порфирьева, Химическая технология неорганических веществ. Химия, М., 1998. 488 с.
- 5 Р.Т. Порфирьева, А.А. Юсупова, А.Г. Шамов Вестник Казанского технологического университета, №2, с. 52-56, (2005)
- 6 В.В. Герасимов, Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, А.А. Юсупова Вестник Казанского технологического университета., 2, 45-49. (2001)

© Г. И. Туктарова - асп. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; Т. Г. Ахметов - д-р тех наук, проф той же каф.; А. И. Хацринов - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, hacrinov@kstu.ru; А. И. Лин - магистр КНИТУ; А. А. Юсупова – канд. техн. наук, доц., зав. каф. Набережночелнинского государственного торгово-технологического института; В. А. Гревцев – ст. науч. сотр. отдела аналитических исследований ФГУП «ЦНИИ Геолнеруд»; А. М. Губайдуллина – канд. техн. наук, зав. лаб. фазового минералогического анализа и радиационной оценки аналитического центра «ЦНИИГеолнеруд».