

Л. Р. Бараева, Р. Т. Ахметова, А. А. Юсупова,
Н. И. Наумкина, А. Ю. Ахметова, Г. И. Сабахова

СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ СЕРНОГО КЕКА – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ЗАО «КАПРОЛАКТАМ-КЕМЕРОВО»

Ключевые слова: серный кек, серный бетон, низкокачественное сырье.

Рассмотрена возможность использования серного кека – отхода производства серной кислоты ЗАО «Капролактam-Кемерово» в технологии серного бетона. Необходимость утилизации низкокачественных серосодержащих отходов связана с экологическими требованиями. Поскольку указанные отходы представляют серьезную угрозу для окружающей среды ввиду наличия в своем составе токсичных органических соединений. Технология серного бетона не сложная, все компоненты дешевые и доступные, а получаемые образцы обладают рядом положительных свойств.

Keywords: sulfuric cake, sulfur concrete, low-grade waste.

The possibility of using sulfuric cake - waste production of sulfuric acid of JSC "Caprolactam-Kemerovo" in the technology of sulfur concrete. The need for utilization of low-grade sulfur-containing waste connected with ecological requirements. As these wastes pose a serious threat to the environment due to the presence in its composition of toxic organic compounds. The technology of sulfur concrete is not difficult, all the components are cheap and available, and the obtained samples have a number of positive properties.

Введение

Доля высокосернистых нефтей России в общем балансе составляет две трети. Нефть Татарстана также содержит значительное количество серы, концентрация которой может достигать 7% масс. и более. Извлечение и квалифицированное использование серы является одной из важнейших задач комплексной переработки нефти.

Основное количество серы, образующейся при очистке нефти и газа и содержащей до 99,8% масс. серы, используется на внутреннем рынке для производства серной кислоты, удобрений и инсектофунгицидов, а так же для получения серного бетона и строительных материалов на основе серы. На кафедре технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВПО «КНИТУ» разработаны технологии сульфидных композиционных материалов с активацией компонентов [1-4].

В настоящее время все острее встает вопрос утилизации серосодержащих отходов, поскольку помимо попутной серы нефтегазового комплекса промышленностью вырабатываются и низкокачественные серные отходы, не находящие промышленного использования. Так, на ЗАО «Капролактam-Кемерово», основным видом деятельности которого является производство неорганических химических веществ, при производстве серной кислоты ежегодно образуется до 500 т серного кека, содержащего значительное количество серы и представляющего в настоящее время серьезную угрозу для окружающей среды ввиду наличия токсичных органических примесей.

Поэтому перед нами встала цель: исследовать возможность переработки серного кека в композиционные материалы и предложить технологию его утилизации.

Результаты исследования и их обсуждение

Для выбора эффективного способа утилизации необходимо знать состав и свойства отхода. Для проведения рентгенографического исследования использовали дифрактометр ДРОН-3 (Cu K_α-излучение) с компьютером IBM PC/AT с «Автоматизированной системой съемки и обработки рентгенографической информации», позволяющей осуществить сбор данных, их математическую обработку, идентификацию фазового состава по Банку картотеки стандартов (ICPDC), а также графическое представление результатов эксперимента.

Как показали результаты рентгенофазового анализа (рис.1) серный кек состоит из кристаллической фазы, представленной ромбической серой, таумазитом $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6\text{CO}_3\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_{42}$, водными сульфатами железа – ромбиклазом и ремеритом, кварцем SiO_2 и сульфатом кальция CaSO_4 .

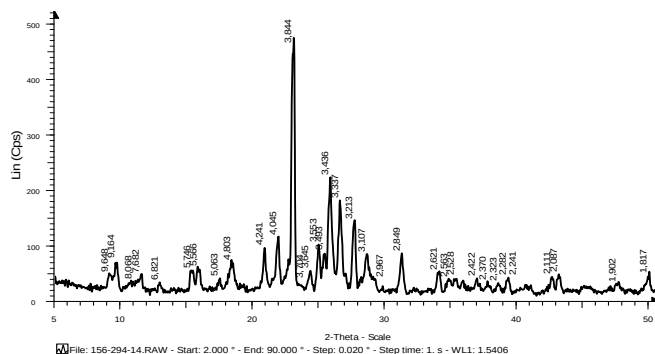


Рис. 1 – Рентгенограмма серного кека

Химический состав (масс.%) серного отхода ЗАО “Капролактан–Кемерово” получен с использованием эмиссионного спектрального анализа (спектрограф ДФС-458): S - 50; Mo - 28; Fe - 15; Si - 12; Al - 3; Co - 1,6; C - 0,76; Ca - 0,5; Mg - 0,2; Na - 0,2; и т.д.

Для разработки технологий утилизации серных техногенных отходов важно содержание соотношения серы и углерода, определяющих протекание окислительно-восстановительных процессов в системе. Как показали результаты проведенных исследований содержание органических соединений невысокое, а минеральные компоненты – кальцит и сульфаты содержатся в количестве, близком к технологическому, следовательно, серный кек можно использовать для производства композиционных материалов строительного назначения.

Известно, что серосодержащие композиционные материалы отличаются рядом положительных свойств – высокой прочностью, плотностью, водостойкостью. Еще более лучшими свойствами обладают те композиционные материалы, в которых используются модифицирующие активирующие добавки, например, хлорид цинка, понижающий вязкость серного расплава и активно влияющий на свойства получаемых материалов. Поскольку серный кек представлен преимущественно элементарной серой и некоторым количеством минеральной составляющей, мы предположили, что разработанные технологии [5, 6] по производству сульфидных композиционных материалов с использованием ряда активаторов будут применимы и для данного серосодержащего отхода.

Изучение системы «сера-серный отход-хлорид цинка» представляет существенный научный и практический интерес, поскольку все компоненты являются дешевыми и доступными, а материалы на их основе должны обладать рядом положительных характеристик.

Классическая технология серобетонов и изделий из них предполагает разогрев серного компонента до температуры плавления (120-150°C) с последующим совмещением его с минеральными компонентами и формирование изделий необходимой формы. Поэтому вначале производили разогрев серного кека при температуре 120-150°C, выдерживали при указанной температуре при постоянном перемешивании в течение 20 минут и формировали образцы 2х2х6 см заливкой в формы. Как известно, серный бетон можно формировать методом заливки в формы и методом горячего прессования. Поскольку в образцах из чистого кека при заполнении форм методом заливки ощущалась нехватка серного компонента, бетонное тесто имело вид рассыпающегося материала, а частицы минерального компонента не полностью обволакивались серным расплавом, то и сформированные образцы получались неровными и неплотными, с большим количеством пор и пустот. Поэтому для восполнения нехватки серного компонента в исходный состав добавляли чистую серу в количестве 10 и 20% масс. При этом

наблюдалось выравнивание формы образцов, они приобретали более плотную структуру.

Существенного снижения вязкости серного расплава и высокой способности к смачиванию серой частиц минерального наполнителя можно добиться также введением и некоторых электрофильных добавок, таких как, хлориды d-элементов [7, 8]. Попадая в серный расплав они взаимодействуют с серой, способствуя смещению электронной плотности в серном кольце, понижают энергию связи сера-сера и интенсифицируют раскрытие серной молекулы с образованием большого числа коротких радикалов. При этом вязкость расплавов существенно понижается и процесс формирования изделий становится более технологичным.

Проведенными на кафедре ТНВМ исследованиями, было установлено [7], что хлорид цинка существенно понижает вязкость серного расплава в широком температурном интервале, что положительно сказывается на смачивающих и пропитывающих свойствах последнего. В ряд составов для повышения смачивающих свойств серы вводили 1% масс хлорида цинка. Химический состав различных образцов бетона приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав различных образцов бетона

№ состава	Содержание компонентов, % масс.		
	Серный кек	Сера	Хлорид цинка
1	100	–	–
2	90	10	–
3	80	20	–
4	99	–	1
5	89	10	1
6	79	20	1

Поскольку при введении менее 10% серы в состав композиций заметного положительного эффекта не наблюдалось, а при введении в кек свыше 20 % серы происходило расслаивание смеси и излишек серы вытекал из форм, ограничились только указанными составами.

Полученные образцы указанных составов испытывались на механические и эксплуатационные свойства - прочность на сжатие, водопоглощение, плотность, устойчивость к агрессивным средам. Результаты по испытанию на механическую прочность полученных образцов представлены на рис. 2.

При введении чистой серы в исходный серный кек, прочность образцов повышается. Это обусловлено достаточным количеством серы и хорошим смачиванием серным расплавом минерального наполнителя, формированием более прочной и плотной структуры, в результате чего в образце понижается количество пустот. Наилучшие результаты по прочности получены для образцов, содержащих 10% серы и модифицированных 1 % хлорида цинка. Однако даже у этих образцов прочность была низка и составила всего 9,9 МПа, а плотность указанных образцов – 2,2 г/см³.

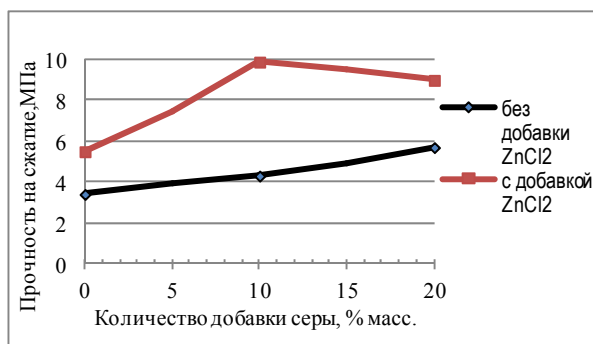


Рис. 2 – Зависимость прочности на сжатие образцов бетона, полученных заливкой при различном количестве добавок чистой серы и $ZnCl_2$

Испытания на водостойкие свойства и устойчивость к агрессивным средам показали отсутствие водостойких и агрессивноустойчивых свойств для всех образцов, полученных заливкой в формы, даже для образцов с добавкой чистой серы. При выдерживании в воде, растворах солей и соляной кислоте образцы разрыхлялись, а некоторые рассыпались, наблюдалась потеря массы. Это обусловлено, по всей видимости, химическим взаимодействием компонентов с образованием в системе водорастворимых сульфидов.

Такое взаимодействие при нагревании составов является очень вероятным из-за присутствия в кеке даже небольшого количества восстановителя – углерода. Вода, растворы солей ($CaCl_2$, $MgCl_2$) и раствор соляной кислоты при выдерживании в них образцов приобретали желтоватый оттенок и выделялся запах, характерный для сульфидов и полисульфидов.

Таким образом, образцы не имели достаточной прочности и водостойкости, что обусловлено наличием пористости и пустот, а также образованием растворимых сульфидов.

С целью устранения пористости, повышения плотности и водостойкости были получены образцы методом горячего прессования. Формование образцов производили в цилиндрических формах с внутренним диаметром 2 см. Рабочее давление прессования составило 125 кг/см². Прочность таких образцов существенно повысилась. На рис. 3 представлена зависимость прочности образцов, полученных горячим прессованием.

Наибольшей прочностью (33 МПа) обладают образцы, содержащие 10% серы и 1% хлорида цинка. Плотность образцов также повысилась и составила 2,4-2,8 г/см³.

Испытания на водопоглощение показали повышение водостойких свойств образцов, полученных прессованием, по сравнению с образцами, полученными заливкой в формы. Водопоглощение образцов составило 1-2%. Однако вода, в которой выдерживали образцы, имела характерный желтоватый оттенок, при добавлении к ней нитрата серебра наблюдалась опалесценция раствора, что свидетельствовало о частичном растворении

сульфидов. Для повышения водостойких свойств, предотвращения растворения имеющихся в бетоне сульфидов и последующего разрушения материала нами была предпринята попытка получения поверхностного защитного слоя. Для этого полученные образцы (после заливки или прессования) окунали в серный расплав на несколько секунд, вынимали из расплава и давали остыть. Образующийся на поверхности защитный слой из гидрофобной серы надежно защищал полученные изделия от растворения. Свойства образцов оптимального состава представлены в табл. 2.

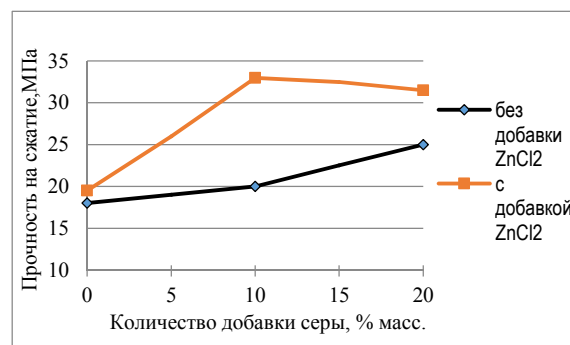


Рис. 3 – Зависимость прочности на сжатие образцов бетона, полученных горячим прессованием из серного кека, при различном количестве добавок чистой серы и $ZnCl_2$

На основании полученных данных предложена принципиальная технологическая схема получения серных композиционных материалов из серного кека – отхода производства серной кислоты. Технология состоит из нескольких основных стадий: смешение компонентов в заданных соотношениях, термообработка с перемешиванием смеси, формование изделий заливкой или прессованием, окунание готовых изделий в серный расплав.

Таблица 2 – Свойства образцов серобетона оптимального состава, полученных заливкой в формы и прессованием с последующим окунанием в серный расплав

Состав бетона			Метод формования	$R_{сж}$, МПа	W, %	ρ , г/см ³	Коэффициент устойчивости		
Кек	Сера	$ZnCl_2$					5% $CaCl_2$	5% $MgCl_2$	5% HCl
99	–	1	заливка	5,3	–	2,05	не уст.	не уст.	не уст.
			прессование	20,0	2	2,35	0,90	0,90	0,80
79	10	1	заливка	9,9	–	2,20	не уст.	не уст.	не уст.
			прессование	33,0	1	2,70	0,97	0,98	0,85
89	20	1	заливка	9,0	–	2,15	не уст.	не уст.	не уст.
			прессование	32,0	1	2,80	0,97	0,98	0,80

Исходные компоненты предварительно сушат, при необходимости измельчают, взвешивают и смешивают в определенных соотношениях. Полученную смесь разогревают в плавилке при температуре 120-140°C и при постоянном перемешивании выдерживают в течение 20 минут. После чего смесь разливают в формы или прессуют под давлением 125 кг/см². После остывания формы распалубливают, изделия извлекают и направляют на стадию пропитки. Пропитку осуществляют в ваннах с расплавленной серой в течение нескольких секунд (5-10 сек). После остывания в течение нескольких часов пригодны для использования.

Разработанные материалы могут использоваться как дорожные материалы (плитка, брусчатка) для обустройства парковых зон или в производственных помещений.

Разработанная технология переработки отходов производства серной кислоты – серного кека – позволит значительно облегчить экологическую напряженность в регионе и получить композиционные материалы строительного назначения.

Литература

1. Р.Т. Порфирьева, А.И. Хацринов, Т.Г. Ахметов, Л.Р. Бараева, А.А. Юсупова, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 56-60 (2008).
2. Л.Р. Бараева, Р.Т. Ахметова, А.А. Юсупова, А.И. Хацринов, Э.В. Кузнецова, *Вестник Казанского технологического университета*, 8, 298-301 (2010).
3. А.А. Юсупова, Р.Т. Порфирьева, А.И. Хацринов, В.А. Первушин, Л.Р. Бараева, И. Аглиуллина, *Вестник Казанского технологического университета*, 8, 291-297 (2010).
4. А.А. Юсупова, Р.Т. Ахметова, Г.А. Медведева, В.А. Первушин, Л.Р. Бараева, *V Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Теория и практика повышения эффективности строительных материалов*, (Пенза, Россия, 2010). С. 301-302.
5. А.Н. Воглушев, *Цемент. Бетон. Сухие смеси*, 5, 41-56 (2008).
6. Н.В. Личман, Ю.В. Пухаренко, *Вестник гражданских инженеров*, 2, 162-166 (2012).
7. Г.И. Сабахова. Дисс. канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 2013. 185 с.
8. Л.Р. Бараева. Автореф. дисс. канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 2013. 20 с.

© Л. Р. Бараева – канд. техн. наук, ст. препод. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, baraeva.linara@yandex.ru; Р. Т. Ахметова – д-р. техн. наук, проф. той же каф.; А. А. Юсупова – канд. техн. наук, доц. Набережночелнинского филиала НГЛУ, г. Наб. Челны; Н. И. Наумкина – к.г.-м.н., с.н.с. Казанского отделения ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»; А. Ю. Ахметова – студент каф. ТНВиМ КНИТУ; Г. И. Сабахова – канд. техн. наук, м.н.с. отдела УНП "ТатНИПИнефть" г. Бугульма.

© L. R. Baraeva – PhD in Technical Sciences, Senior Lecturer, Department of inorganic substances and materials technology KNRTU, baraeva.linara@yandex.ru; R. T. Akhmetova – Ph.D., professor in the same department; A. A. Yusupova – PhD in Technical Sciences, associate professor of Naberezhnye Chelny branch of NSLU, Naberezhnye Chelny; N. I. Naumkina – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Senior Researcher fellow of the Kazan Branch of Central Research Institute for Geology of Industrial Minerals; A. Y. Akhmetova – student, Department of inorganic substances and materials technology KNRTU; G. I. Sabakhova – PhD in Technical Sciences, junior researcher of the division of research and development establishment, Bugulma.