

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 наслаивания (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 связующего 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 (опока 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/м³ S: (ОКП+ П) ОКП

Песок ZnCl₂ 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 50-70 МПа, 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 хлорид 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 сера: 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% ZnCl_2 , 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.