

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 «Капролактам-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 - ромбоклазом и ремеритом, кварцем SiO_2 и сульфатом кальция CaSO_4 . Рис. 1 - Рентгенограмма серного кека Химический состав (масс.%) серного отхода ЗАО «Капролактам-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 соотношение 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 ке́к 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 ке́к 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 серобето́нов и изделий из них предполагает разогрев серного компонента до температуры плавления (120-150оС) с последующим совмещением его с минеральными компонентами и формирование изделий необходимой формы. Поэтому вначале производили разогрев серного ке́ка при температуре 120-150оС, выдерживали при указанной температуре при постоянном перемешивании в течение 20 минут и формировали образцы 2х2х6 см заливкой в формы. Как известно, серный бе́тон можно формировать методом заливки в формы и методом горячего прессования. Поскольку в образцах из чистого ке́ка при заполнении форм методом заливки ощущалась нехватка серного компонента, бе́тонное 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
6	79	20

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 ZnCl₂ 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 (CaCl₂, MgCl₂) 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 ZnCl₂. 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, формирование 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	2,35	0,90	0,90	0,80
1 заливка	9,9	2,20	не уст.	не уст.	не уст.
прессование	33,0	1,27	0,97	0,98	0,85
1 заливка	9,0	2,15	не уст.	не уст.	не уст.
прессование	32,0	1,28	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^oC 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 помещениях. Разработанная технология переработки отходов производства серной кислоты - серного кека - позволит значительно облегчить экологическую напряженность в регионе и получить композиционные материалы строительного назначения.