УДК 504.075

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОГО БЕТОНА ИЗ КОМОВОЙ СЕРЫ – ОТХОДА ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

[1]Токтибаева Х.Р., [1]Бекжигитова К.А., [1]Джаппарова М.Т., [2]Сатывалдиев А.С., [1]Имангалиев Т.А., [1]Серкебаев М.К.

[1]Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, e-mail: djapparovamt@mail.ru;

[2]Кыргызский государственный университет им. И. Арабаева, Бишкек, e-mail: satyvaldiev1948@mail.ru

В условиях перехода экономики Казахстана от сырьевого сектора к высокотехнологичной модели развития основным фактором является обеспечение норм экологической безопасности страны. В этой связи необходимо решить две крайне важные задачи охраны окружающей среды. Во-первых, выявить экологические проблемы, возникшие в ходе интенсивного хозяйственного освоения природных ресурсов за длительный исторический период и принять действенные меры по их ликвидации. Во-вторых, максимально уменьшить степень экологического риска при освоении перспективных месторождений полезных ископаемых. Как известно, масштабное изъятие природных ресурсов, в частности, углеводородного сырья, не сопровождалось реализацией адекватных мер по охране окружающей среды. Показано, что в области стройиндустрии наиболее перспективно применение серы в качестве вяжущего, добавки к бетону. Приведены перспективные направления по совершенствованию существующих и созданию новых решений долговечных, химически стойких конструкций из серных композиций без добавления цемента. Проведены лабораторные исследования процесса получения серных вяжущих на основе комовой серы – отхода нефтедобычи. Установлены физико-химические свойства и механические показатели полученных образцов серного бетона. Определены оптимальные условия ведения процесса получения серных бетонов. Показана возможность получения серных вяжущих на основе серы, а из него различных строительных изделий и конструкций.

Ключевые слова: отходы нефтедобычи, серный бетон, серные вяжущие

RECEIVING SULFURIC CONCRETE FROM LUMP SULFUR – WITHDRAWAL OF PRODUCTION OF HYDROCARBONIC RAW MATERIALS

[1]Toktibayeva H.R., [1]Bekzhigitova K.A., [1]Dzhapparova M.T., [2]Satyvaldiyev A.S., [1]Imangaliyev T.A., [1]Serkebayev M.K.

[1]The Southern Kazakhstan State University of M. Auyezov, Shymkent, e-mail: djapparovamt@mail.ru;

[2]The Kyrgyz state university of I. Arabayev, Bishkek, e-mail: satyvaldiev1948@mail.ru

In the conditions of transition of economy of Kazakhstan from raw sector to hi-tech model of development, a major factor is ensuring standards of ecological safety of the country. In this regard, it is necessary to solve two extremely important problems of environmental protection. First, to reveal the environmental problems which arose during intensive economic exploitation of natural resources for the long historical period and to take effective measures on their elimination. Secondly, as much as possible to reduce degree of an environmental risk at development perspective a mineral deposit. It is known that large-scale withdrawal of natural resources, in particular, of hydrocarbonic raw materials, weren't followed by realization of adequate measures for environmental protection. It is shown that in the field of building industry use of sulfur as knitting, additives to concrete is most perspective. The perspective directions on improvement existing and to creation of new solutions of durable, chemically resistant designs from sulfuric compositions without cement addition are given. Laboratory researches of process of receiving sulfuric knitting on the basis of lump sulfur – oil production withdrawal are conducted. Physical and chemical properties and mechanical indicators of the received samples of sulfuric concrete are established. Optimum conditions of conducting process of receiving sulfuric concrete are defined. Possibility of receiving the sulfuric various construction product and a design knitting on the basis of sulfur and from it is shown.

Keywords: oil production waste, sulfuric concrete, the sulfuric knitting

Как известно, масштабное изъятие природных ресурсов, в частности, углеводородного сырья, не сопровождалось реализацией адекватных мер по охране окружающей среды. По техногенному загрязнению объектов природной среды нефтегазовый комплекс (НГК) занимает лидирующее место среди других отраслей промышленности в регионах их размещения.

Комовая сера является отходом нефтегазодобычи. В настоящее время его набралось в огромном количестве в странах, занимающихся нефтегазовой промышленностью. В республике Казахстан заскирдовано около 8 млн тонн комовой серы, которая хранится в открытых терриконах, уносится ветром, выпадает в виде кислотных дождей, образует сероводород, меркаптаны. Все эти производные серы относятся к отравляющим веществам, которые проявляют негативное действие на природную среду, отравляя воздух, почву, растительность. Это вызывает различные виды патологий, хронических заболеваний и отрицательно действует на организм человека.

Работы по созданию новых композиционных материалов, способных длительное время эксплуатироваться в агрессивных средах промышленности, климатических условиях и других видов специального назначения, остаются всегда актуальным вопросом. Исследования последних лет как в Казахстане, России, так и за рубежом, установили, что для получения химически стойкого композиционного материала в качестве основы связующего может быть использована модифицированная сера с добавками наполнителей и заполнителей: серные бетоны (СБ), серные растворы (СР) и мастики [1–3].

Серный бетон – композиционный материал, состоящий их инертных заполнителей, которые выполняют роль каркаса, и серы с модификатором, которые служат связующим всей композиции. Для приготовления серного бетона могут быть использованы техническая сера, некондиционная сера, серосодержащие отходы. В качестве инертных заполнителей и наполнителей используют плотные горные породы, искусственные и природные пористые материалы, отходы производства (шлаки, золы), что в бетонах на обычном цементе невозможно. Серный бетон выгодно отличается от обычного бетона: высокой прочностью, стойкостью к агрессивным средам, низким водопоглощением, морозостойкостью, быстрым набором прочности, увеличением оборачиваемости форм, отвердением при низких температурах, хорошей адгезией [4].

Целью данной работы является утилизация комовой серы, путем его переработки в серные вяжущие на основе которых можно будет получать различные строительные изделия и конструкции.

Материалы и методы исследования

Эксперимент проводился с помощью изолированного цилиндрического реактора, общий объем которого составлял 0,75 м^3. В реакторе размещались герметичная камера, где находились сухие компоненты смеси; винтовой смеситель с двигателем; контейнер для добавки; устройство для подачи модификатора в смеситель. Пилотная модель смесительной камеры была изготовлена из стали марки Х18, ее длина 700 мм, внутренний диаметр 149 мм. Первоначальный внутренний объем камеры составлял 2346 см^3, объем на заключительной стадии – 1740 см^3. Смесь для эксперимента состояла из 1,1 части серы и 1 части песка. Небольшое количество добавки модификатора вводили для модификации серного вяжущего. Через час после того как температура достигала значения 130–135 °С, включился двигатель и начинали смешивание расплава серы и добавок. Через 15 мин в перемешанные материалы добавляли пластификаторы и антисептики, дополнительно перемешали. Затем полученную смесь разливали в формы размером 7:7:7 см. Твердение приготовленного раствора продолжалось в течение 7 часов. Проводились измерения физических свойств образцов, определялись такие показатели, как прочность на сжатие и модуль упругости, водопоглощение и т.д. Температура варьировалась в диапазоне 115–150 °С. В качестве модификатора использовали фурфуроловые экстракты госсипола. Госсипол является отходом производства масложировой промышленности. В качестве заполнителя использовали кварцевый песок, для снижения горючести серного вяжущего и повышения огнестойкости образцов в его состав вводили пятихлористый фосфор. Для повышения ударной механической прочности, прочности при растяжении и изгибе в образцы вводили обычное стекловолокно.

Термический анализ проводился на приборе Q-дериватограф.

Q-дериватограф позволяет с помощью одной навески испытуемого вещества определить изменение веса (TG), скорость изменения веса (DTG), изменение теплоемкости (DTA) и температуры (T) в зависимости от времени и заданного температурного режима. В качестве индифферентного вещества использовали окись алюминия.

Вязкость определяют с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда по времени истечения постоянного объема жидкости, заключенного в шарике вискозиметра между метками под действием определенного заданного давления.

Пробы бетонной смеси отбирали в соответствии с требованиями ГОСТ 10181.0, ГОСТ 10180, ГОСТ 18105. Материалы для приготовления бетонных смесей испытывали в соответствии с требованиями стандартов и технических условий на эти материалы.

Морозостойкость определяется по ГОСТ 10060, водонепроницаемость – по ГОСТ 12730.5.

Для модификации серы были исследованы различные модификаторы. В данной работе были использованы модификаторы полиэлектролитов серии: «К», «Полигель», «Унифлок».

Модификаторы серии К – это полиэлектролиты, полученные на основе щелочной обработки отходов волокна «Нитрон» с добавками непредельных жирных кислот и нитролигнина.

Модификаторы серии «Полигель» – это полиэлектролиты, полученные на основе акриловой кислоты, путем щелочной обработки.

Модификаторы серии «Унифлок» – это модификаторы, полученные на основе полиакриловой кислоты путем щелочной обработки с добавками отходов МЖК.

Результаты исследования и их обсуждение

Влияние концентрации модификатора на вязкость модифицированной серы

На рис. 1 приведена зависимость вязкости модифицированной серы от концентрации модификаторов.

Как видно из рис. 1 кривые зависимости от концентрации модификатора проходят через максимум в зависимости от их концентрации. Наибольший максимум наблюдается при использовании модификатора ТК-04 при концентрации 5,5 %. Поэтому дальнейшие работы проводились с модификатором ТК-04 в интервале концентрации от 3,5 до 6 % массовых при получении серных бетонов.

Влияние экспериментальных факторов на процесс получения серного вяжущего

Влияние температуры. Исследования по влиянию температуры на процесс получения серного вяжущего проводились в интервале температур 110–150 °С [5–6].

Этот интервал был выбран по результатам термического анализа исходной серы (рис. 2).

Как видно из термограммы, изменение фазового состояния серы происходит уже при t°=82 °С (кривая 2). Затем наблюдается переход серы из α-формы в β-форму – устойчивую форму серы в интервале температуры от 90 до 140 °С. В интервале температуры 140–150 °С наблюдается два максимума, что соответствует, по-видимому, реакции полимеризации серы.

Потеря веса серы в течение одного часа составляет – 38,7 % (кривая 3). Скорость изменения массы постоянная и не имеет максимумов.

На основании результатов термического анализа нами был выбран температурный интервал от 120 до 140 °С, так как в этом интервале образуется устойчивая β-форма серы.

Анализ и идентификация серного вяжущего

Анализ и идентификация серного вяжущего проводились путем определения структуры серного вяжущего и его вязкости в зависимости от соотношения модификатора и серы методом ИК-спектрометрии и растрового электронного микроскопа.

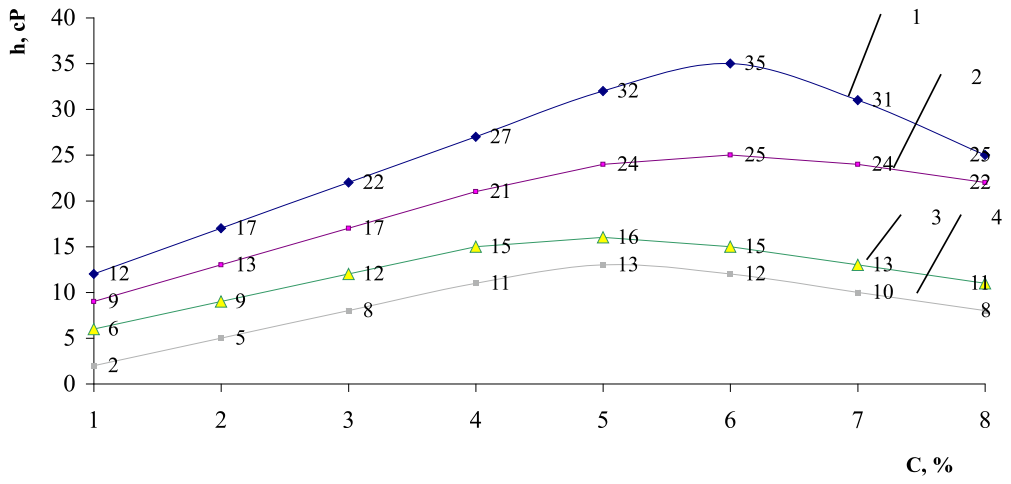

Рис. 1. Зависимость вязкости модифицированной серы от концентрации модификаторов. Кривая 1 – модификатор ТК-04, кривая 2 – модификатор «Полигель», кривая 3 – модификатор «Унифлок», кривая 4 – модификатор К-9

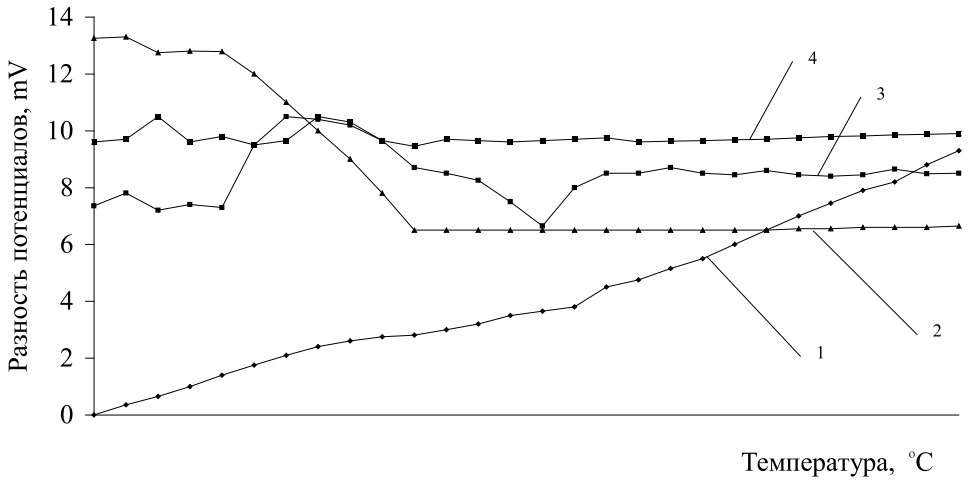

Рис. 2. Термограмма исходной серы. Навеска – 1,547 г, потеря веса – 0,6 г, – 82 °С, 136 °С, 330 °С, 430 °С; потеря веса серы – 38,7 %. Кривые: 1 – калибровка температуры, 2 – теплоемкость серы, 3 – потеря веса серы, 4 – скорость потери веса серы

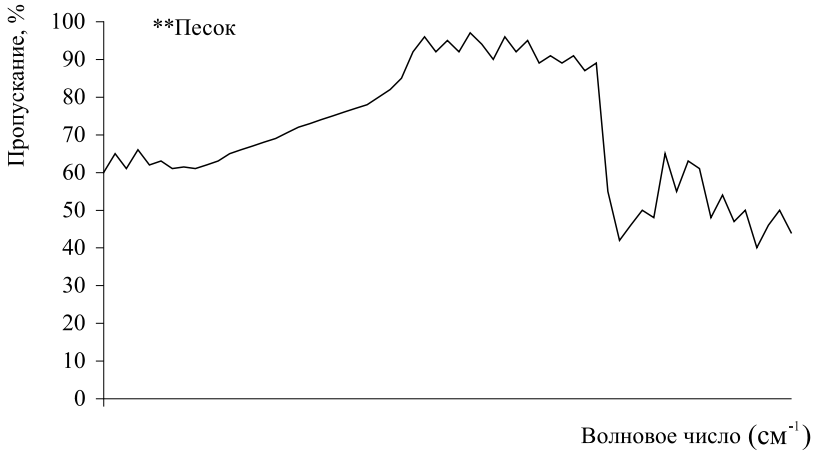

Рис. 3. ИК-спектр исходной серы

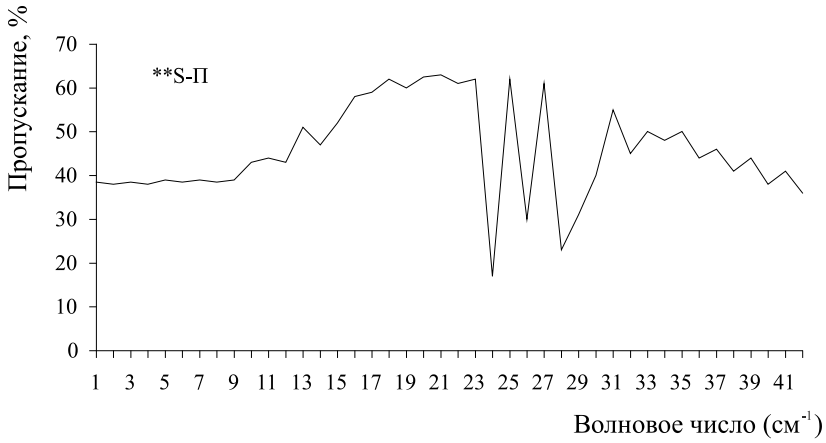

Рис. 4. ИК-спектр серы с добавками модификатора ТК-04

Усредненные показатели физико-механических свойств серных бетонов

	тяжелые	легкие
Средняя плотность, кг/м3	2200–2400	1300–2000
Прочность, МПа	40–60	20–30
Модуль упругости, МПа	(4–5)104	(2–2,5)104
Коэффициент Пуассона	0,18–0,20	0,31–0,24
Водопоглощение, %	0,5–1,2	0,7–1,5
Водонепроницаемость, ати	10–16	8–10
Морозостойкость, циклы	150–300	50–150
Термостойкость, ‘’С	80	80
Коэф. теплопроводности, Вт/м °С	–	0,35–0,4

На рис. 3 и 4 представлены ИК-спектры исходной серы и с добавками модификатора ТК-04.

Как видно из сравнительного анализа спектров, в отличие от спектра серы в ИК-спектре сера + модификатор наблюдаются новые пики поглощения при максимуме 1220 см$^{-1}$ и 1330 см$^{-1}$. Эти пики волновых чисел соответствуют, по-видимому, новому составу и структуре серы после его расплава с добавками модификатора ТК-04. На спектрах модификатора не наблюдается таких полос поглощения.

На основании результатов, полученных в лабораторных условиях, после установления оптимальных условий ведения процес-

са нами установлены следующие показатели физико-механических свойств серных бетонов (таблица).

В заключение можно сказать, что имеется возможность получения серных бетонов в Казахстане на основе комовой серы – отхода нефтедобычи для производства строительных изделий: лотков, бордюров, тротуарных плиток, стоек для опознавательных знаков и других.

Список литературы

1. Мотин Н.В., Киселенко Н.Н., Алехина М.Н., Рындин А.И., Шубин А.Н., Жиркевич В.Ю. Пути повышения реализации серы за счет ее использования в качестве основного компонента строительных материалов. Международная конференция, сера 2004. Барселона.

2. Елфимов В.А., Волгушев А.Н. Подбор составов серных бетонов. Строительные материалы. – М.: Журнал», 1991. – № 19. – С. 28–29.

3. А.с. 1393824. Композиция для изготовления строительных изделий и конструкций / Патуроев В.В., Волгушев А.Н., Шестеркина Н.Ф., Еремина В.А. Опубл. 07.05.88., Бюл. № 17. 4 с.

4. Строительные материалы на основе серы / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.Т. Ерофеев и др.; под общ. ред. А.П. Прошина. – Пенза: ПТУ АС; Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 372 с.

5. Долгорев А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов. Физико-химический анализ. Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1990. – 446 с.

6. Никитин А.Е. Серные бетоны на основе серосодержащих отходов промышленного производства / Автореф. дис. канд. техн. наук. – М.: НИИЖБ, 1989. – 23 с.

References

1. Motin N.V., Kiselenko N.N., Alehina M.N., Ryndin A.I., Shubin A.N., Zhirkevich V.Ju. Puti povyshenija realizacii sery za schet ee ispolzovanija v kachestve osnovnogo komponenta stroitelnyh materialov. Mezhdunarodnaja konferencija, sera 2004. Barselona.

2. Elfimov V.A., Volgushev A.N. Podbor sostavov sernyh betonov. Stroitelnye materialy. M.: Zhurnal», 1991. no. 19. pp. 28–29.

3. A.s. 1393824. Kompozicija dlja izgotovlenija stroitelnyh izdelij i konstrukcij / Paturoev V.V., Volgushev A.N., Shesterkina N.F., Eremina V.A. Opubl. 07.05.88., Bjul. no. 17. 4 p.

4. Stroitelnye materialy na osnove sery / E.V. Korolev, A.P. Proshin, V.T. Erofeev i dr.; pod obshh. red. A.P. Proshina. Penza: PTU AS; Saransk: Izd-vo Mordov. un-ta, 2003. 372 p.

5. Dolgorev A.V. Vtorichnye syrevye resursy v proizvodstve stroitelnyh materialov. Fiziko-himicheskij analiz. Spravochnoe posobie. M.: Strojizdat, 1990. 446 p.

6. Nikitin A.E. Sernye betony na osnove serosoderzhashhih othodov promyshlennogo proizvodstva / Avtoref. dis. kand. tehn. nauk. M.: NIIZhB, 1989. 23 p.

Рецензенты:

Надиров К.С., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазовое дело», ЮКГУ им. М.О. Ауэзова, г. Шымкент;

Шакиров Б.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Экология», ЮКГУ им. М.О. Ауэзова, г. Шымкент.

Работа поступила в редакцию 15.04.2015.