

УДК 661.22

РЕШЕНИЕ ВОПРОСОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В СУЛЬФИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

Зарипов Р.И., Ахметова Р.Т., Стрганов В.Ф., Медведева Г.А., Нафиков И.М.

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань,
e-mail: rachel13@list.ru*

Разработан способ утилизации серы нефтегазового комплекса в сульфидный композиционный материал для дорожного строительства и промышленного использования на основе техногенных отходов и низкокачественного природного сырья. Изучены свойства материала. Установлено, что высокие механические и эксплуатационные свойства материалов обусловлены взаимодействием серы с компонентами композиции и образованием плотной сшитой структуры.

Ключевые слова: экологическая безопасность, техногенные отходы, сульфидные композиционные материалы

ADDRESSING ENVIRONMENTAL SAFETY AND UTILIZATION OF TECHNOGENIC WASTE SULFIDE COMPOSITE MATERIALS FOR ROAD CONSTRUCTION

Zaripov R.I., Ahmetova R.T., Stroganov V.F., Medvedeva G.A., Nafikov I.M.

Kazan State Architectural University, Kazan, e-mail: rachel13@list.ru

A method of utilization of sulfur in the oil and gas complex to sulfide composite material for road building and industrial use on the basis of technological waste and low-quality natural raw materials. The materials properties are researched. It is found that high mechanical and performance properties of materials due to interaction with the sulfur components of the composition and a dense crosslinked structure formation.

Keywords: environmental safety, industrial waste, sulfide composite materials

Проблемы экологической безопасности – это в первую очередь проблема уменьшения отходов производств и дальнейшая их переработка. Объемы производства серы в мире постоянно возрастают. Огромную роль в увеличении производства серы играет попутная сера, полученная при очистке нефти, топочных и природных газов. В России и других странах мира производство серы значительно превышает её потребление. При сохранении данных темпов переработки нефти и газа вторичная сера начнет представлять значительную угрозу окружающей среде. В связи с этим переработка серы нефтегазового комплекса с получением на ее основе сульфидных композиционных материалов представляется перспективной [1,2]. В данный момент наметились тенденции по использованию серы для получения кислотостойких и гидроизоляционных композиций. Перспективным также представляется использование серы в материалы для дорожного строительства. Для производства сероасфальтобетонов в настоящее время используются битумы. Актуальным так же представляется использование маловостребованного природного сырья – битуминозных пород Республики Татарстан. Низкая востребованность объясняется низким содержанием природного битума и трудностью извлечения чистого битума из

песка. Однако указанные породы являются весьма доступными и недорогими – республика обладает достаточно большими запасами при небольшой глубине залегания породы. Так, например, запасы Гаринское, Лебединское и Нижне-Каменское оцениваются в 1,5 млн тонн при глубине залегания не более 100 метров, а Сюкеевское и Шугуровское – в 13–12 млн тонн при глубине залегания 150–200 метров [3]. Битуминозные породы представляют собой рыхлые отложения кварца, полевого шпата, кремневых пород, пирита, известняка, слюды, питаных битуморганической составляющей. Органическая часть представляет собой смесь асфальтенов (3–17% масс.), смол (10–25% масс.), масел (60–85% масс.) и незначительного количества парафинов. Такой состав органической части, недостаток высокомолекулярных асфальтенов и избыток «легкой» фракции приводит к низким физико-механическим свойствам дорожных покрытий, полученных непосредственно из пород. На наш взгляд, использование низкокачественных пород, модифицированных другими органическими веществами и материалами, наряду с серой позволили бы получать материал с достаточно высокими механическими и эксплуатационными свойствами. В качестве добавки-модификатора можно было бы использовать отход органи-

ческого синтеза- низкомолекулярный полиэтилен, имеющий значительное количество двойных связей $C=C$, что определяет его высокую реакционную способность. В производстве полиэтилена имеются тенденции к накоплению большого количества отходов низкомолекулярного полиэтилена с молекулярной массой 2000–8000.

Целью работы явилось получение и исследование свойств сульфидных композиционных материалов на основе отходов производства и низкокачественного природного сырья – битуминозной породы.

Материалы и методы исследования

Для работы использовалась битуминозная порода Шугуровского месторождения республики Татарстан с содержанием битума до 16% мас, с составом битуморганической части (% масс.): асфальтены 20,8–21,6; смолы 6–18,3; масла 60,1–73,2; парафины 0,09. В качестве серы использовался серный отход газоперерабатывающего завода с содержанием основного вещества 99,98% масс (ГОСТ 127–96), в качестве органического модификатора – низкомолекулярный полиэтилен, отход производства полиэтилена (ГОСТ 16337 – 77). Для наполнения композиций применяли кварцевый песок (ГОСТ 23735 – 79).

Композиции готовили следующим образом: взятые в определенных соотношениях измельченные сера, песок, битуминозная порода, низкомолекулярный полиэтилен смешивались до однородной массы и нагревались при температуре 175 или 225 °С в течение одного часа после расплавления серы. Нагрев до 175 °С предусматривает обычная технология асфальтобетонных композиций. Нагрев до 225 °С позволила бы, на наш взгляд, формировать более качественный асфальтобетон. Термообработанную смесь прессовали в формах под давлением 40 МПа, затем образцы испытывали на механические и эксплуатационные характеристики по (ГОСТ 12801-84). Полученные композиции исследовались методом ИК – спектроскопии (UR-20).

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты испытаний приведены в таблице. Как видно из приведенных данных, предлагаемые образцы имеют высокую прочность при сжатии при сохранении показателей по водоустойчивости.

Высокие прочностные и водостойкие характеристики разработанной композиции объясняются получением более плотной структуры в результате химического взаимодействия серы с органической частью битуминозного песка и низкомолекулярного полиэтилена.

Для более детального изучения механизма реакции серы с другими компонентами были проведены модельные реакции в системе «низкомолекулярный полиэтилен: сера» при различных температурах и продолжительности процесса

Из сопоставительного анализа ИК-спектров (рис. 1) следует, что процесс взаимодействия низкомолекулярного полиэтилена и серы идет по остаточным двойным связям $C=C$ полиэтилена, на что указывает наличие характерных полос поглощения (880, 910, 1650 cm^{-1}) в спектре исходного образца полиэтилена (рис. 1, а) и исчезновение этих полос в образцах композиции «низкомолекулярный полиэтилен: сера» (рис. 1, б, в, г, д).

Наряду с химическим взаимодействием имеет место изомеризация метильных групп полиэтилена. На это указывает то обстоятельство, что на ИК-спектрах образца, термообработанного в течение 15 мин (рис. 1, б), наблюдается появление характерной полосы поглощения метильных групп 1740 cm^{-1} . На других образцах (рис. 1, б, в, г) полоса поглощения уменьшается и полностью отсутствует в спектре образца, термообработанного при температуре 225 °С в течение 1 часа (рис. 1, д). Зафиксировать образование новых связей $C-S$ и $C-S-H$ по ИК-спектрам не представляется возможным ввиду слабых рефлексов и накладки их на другие более интенсивные полосы поглощения. Для подтверждения протекания химического взаимодействия между низкомолекулярным полиэтиленом и серой исследовалось набухание образцов композиций при выдержке в неполярном растворителе – толуоле. Результаты исследований представлены на рис. 2.

Прочностные и эксплуатационные свойства сульфидных композиционных материалов из техногенных отходов

№ образца	Содержание компонентов, % масс.				Предел прочности при сжатии, МПа при °С		Кэффициент водоустойчивости	Набухание по объему%	Водонасыщение по объему%	Объемная масса $г/см^3$
	Битуминозный песок	Низкомолекулярный полиэтилен	Серный отход	Минеральный наполнитель	20	20 (водонасыщенный)				
1	18	3	58	21	7	6,6	0,97	0,4	0,58	2,03
2	24	2,4	46	27,6	12	11,6	0,97	0,5	0,88	2,11
3	30	1,8	35	33,2	15	12	0,8	0,2	1,8	2,23

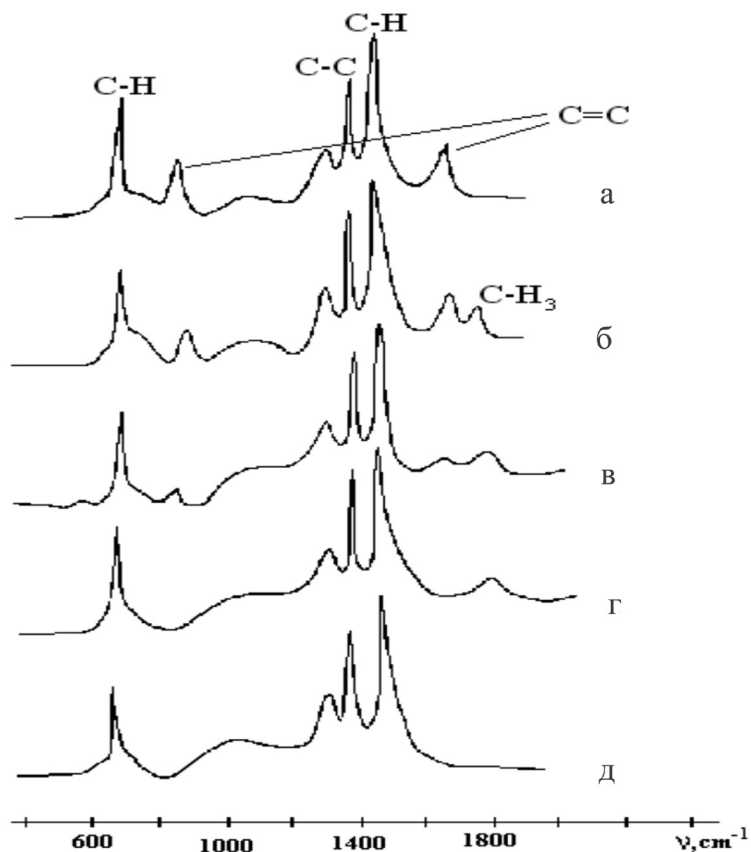


Рис. 1. ИК-спектры образцов исходного полиэтилена (а) и модельной композиций «низкомолекулярный полиэтилен :сера», синтезированных при температуре 225 °С и продолжительности процесса: б – 15 мин; в – 30 мин; г – 45 мин; д – 1 час

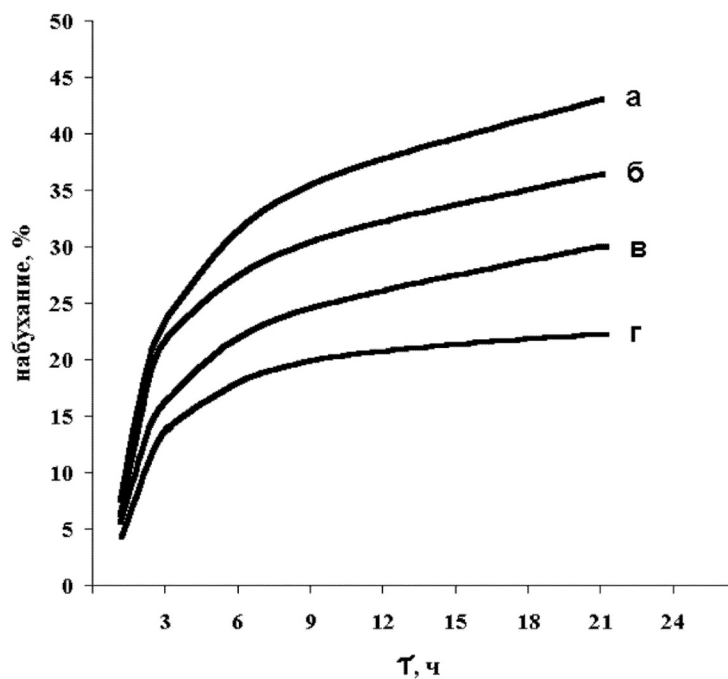


Рис. 2. Зависимость набухания от продолжительности выдержки в толуоле образцов, синтезированных при температуре 225 °С в течение: а – 0,5 ч; б – 1,0 ч; в – 1,5 ч; г – 2,0 ч

Как видно из рис. 2, набухание уменьшается с увеличением времени взаимодействия в модельной системе и возрастает при увеличении продолжительности выдержки в толуоле, что подтверждает на химическое взаимодействие низкомолекулярного полиэтилена с серой с образованием сшитой (разветвленной) структуры.

Пенетрация уменьшается с 4 см в исходном образце до 2 см в образце, что подтверждает прохождение химического взаимодействия серы и низкомолекулярного полиэтилена с образованием сульфидов конденсированной структуры.

Выводы

Таким образом, использование значительных количеств техногенных отходов в производстве композиционных материалов позволяет решить проблему экологической безопасности, а разработанные сульфидные композиционные материалы обладают высокой прочностью, водостойкостью и устойчивостью к агрессивным

средам. Они могут использоваться для дорожного строительства и производства строительных материалов, в том числе, эксплуатируемых в агрессивных средах. Высокие механические и эксплуатационные свойства исследованных композиций объясняются химическим взаимодействием компонентов битуминозной породы, низкомолекулярного полиэтилена и серы и образованием сульфидов с плотной конденсированной структурой.

Список литературы

1. Влияние активирующих добавок хлоридов металлов в пропиточных технологиях при утилизации отходов теплоэнергетики / Ахметова Р.Т., Медведева Г.А., Строганов В.Ф., Махиянова Л.Р., Ахметова А.Ю. // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 11/4. – С. 739–743.
2. Ресурсосберегающие технологии серных бетонов из техногенных отходов / Ахметова Р.Т., Медведева Г.А., Строганов В.Ф. // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 2/22. – С. 4861–4866.
3. Порфирьева Р.Т. Разработка научных основ малоотходных технологий переработки серы и ее соединений в сульфиды и полисульфиды. – диссерт. на соиск. уч. ст. докт. техн. наук. – Казань, 2006. – 267 с.