

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (68)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

С. С. САТАЕВА, А. У. ИМАНГАЛИЕВА

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,
Уральск, Республика Казахстан

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОГО ЦЕМЕНТА

Аннотация. Проанализирован мировой опыт, а также возможность и целесообразность использования строительных материалов на основе серного вяжущего. Приведены характеристики технической серы и мазута Атырауского нефтеперерабатывающего завода. Установлено, что серный цемент, полученный на основе технической серы, обладает высокими эксплуатационными свойствами и позволит решить проблему не только в нефтяной промышленности, но также в строительной индустрии.

Ключевые слова: отходы, техническая сера, мазут, серный цемент, прочность при сжатии, прочность при изгибе, морозостойкость, водонепроницаемость, коррозионная стойкость.

Введение. Одна из важных задач строительной науки – развитие и обеспечение отрасли новыми строительными материалами, которые изготавливаются с использованием сырья местного производства и отходов, побочных продуктов этого производства. Среди таких продуктов нефтехимической промышленности, представляющих не только научный, но и практический интерес, сера – один из самых распространенных неметаллов в природе.

В настоящее время в мире возникла тенденция превышения производства серы над ее реализацией, что связано с усовершенствованием и расширением способов разработки нефтяных и газовых месторождений, глубиной очистки продуктов нефтепереработки.

В Казахстане, в частности в западных регионах, в ближайшее время прогнозируется аналогичная ситуация, связанная с увеличением количества серы. Более углубленная переработка нефти, а также планируемое производство кокса приведет к приросту объемов производимого сероводорода.

Обычное складирование серы на поверхности земли увеличивает возможность экологического разрушения окружающей территории. При открытом хранении серы выделяются серосодержащие газы и серная пыль, которые интенсивно загрязняют окружающую среду, нанося значительный вред флоре и фауне региона.

Учитывая вышеизложенное, становится более перспективным использование серы не только в устоявшихся сегментах потребления, но и в развивающейся технологии стройиндустрии, а точнее в разработке композиционных материалов (серный цемент, серный бетон, сероасфальтобетон и др.). Это означает, что наряду с традиционной технологией производства

цемента и изделий из него предлагаются новые решения – более гибкие, специализированные технологии, связанные с отличительными свойствами серы и сероцемента. Это направление, по мнению авторов [1], считается наиболее перспективным.

Многочисленные исследования свидетельствуют, что строительные материалы с добавлением серы обладают высокими эксплуатационными характеристиками, повышенной стойкостью к экстремальным нагрузкам и факторам окружающей среды, низкой водопроницаемостью. При этом такие материалы экологически безопасны и в ряде случаев более экономичны [2].

Сера в строительстве в виде серных мастик и растворов применяется с XIX века – для зашивки швов каменных кладок, заделки металлических стоек и металлических связей каменных конструкций.

Вяжущие свойства серы известны с начала XVII в., однако серобетон, как непосредственно строительный композитный материал, активно начали исследовать с целью изучения возможности применения в стройиндустрии в Северной Америке только в XX в. Именно тогда были определены его преимущества над традиционным бетоном на основе портландцемента [3].

В России первое применение серы для производства серного цемента осуществили в 70-х гг. прошлого столетия. Сегодня серный цемент и серобетон активно используются в Японии и Южной Корее.

С развитием строительной индустрии возникла потребность в новых строительных материалах, долговечных и стойких к агрессивным средам, а вместе с этим начался поиск новых способов применения и утилизации серы.

Уникальность свойства серы, способность к быстрому набору прочности при остывании расплава определяет возможность создания энергосберегающих технологий серных строительных материалов, производство которых в настоящее время интенсивно развивается (рисунок 1).

Наиболее перспективное направление применения серы – производство инновационных строительных материалов для возведения промышленных объектов, а также прокладка дорог. В первую очередь это серный цемент, серобетон и изделия из него, а также сероасфальтобетон [4].

Строительные материалы с добавлением серы обладают высокими прочностными характеристиками, повышенной износ-, коррозионно- и химической стойкостью, низкой водопроницаемостью, большой устойчивостью к резким перепадам температур, кроме того, экономичны и экологически безопасны.

Анализ показал, что получение серного цемента является малоизученной темой в Казахстане. Рассматривая научно-исследовательские работы ученых в данном направлении, мы увидели, что применение остатков серы в качестве вяжущего в цементном производстве повышает его физико-механические свойства, прочность, растяжение, водостойкость и водопроницаемость.



Рисунок 1 – Структура потребления серы на мировом рынке

Следовательно, получение серного цемента с высокими эксплуатационными свойствами на основе отходов производства позволит решить проблему в нефтяной промышленности, а также будет прорывом в строительной отрасли.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения серного цемента выбрана техническая сера, которая является его основным компонентом. В качестве модифицирующей добавки серы выбран мазут (тяжелый нефтяной остаток) Атырауского нефтеперерабатывающего завода. Это один из наиболее распространенных способов управления технологией изготовления серных композитов и для регулирования их свойств. Применение нефтяного остатка в качестве модификатора обусловлено его химическим взаимодействием с серой, которое выражается в присоединении его к концам полимерной серы, насыщении ее связей, обрыве процесса полимеризации и стабилизации ее в этом состоянии. Модификаторы повышают огнестойкость и биостойкость серных материалов. В таблице 1 приведена характеристика технической серы АНПЗ.

Таблица 1 – Характеристика технической серы

Чистота, %	99,99
Цвет	ярко-желтый
Форма	полусферические таблетки
Размер, мм	2-6
Содержание сероводорода, ppm wt. Макс	10
Кислотность, ppm wt. Макс	40
Органические/углеродистые материалы, ppm wt. Макс	1000

Основной компонент серного цемента – техническая сера, изучена на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (фирмы JOEL, Япония) с системой пробоподготовки STRUERS Дания (рисунок 2).

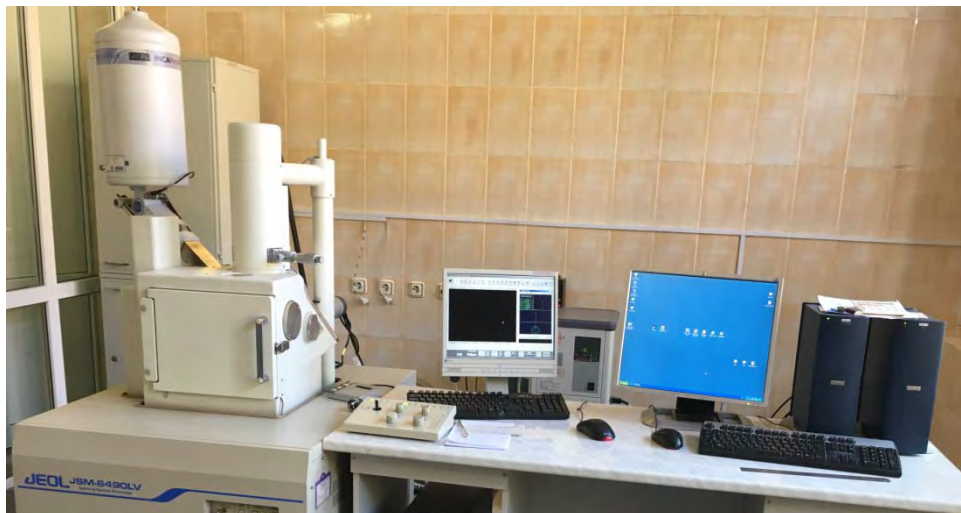
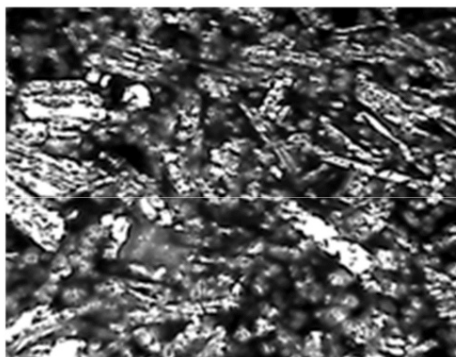
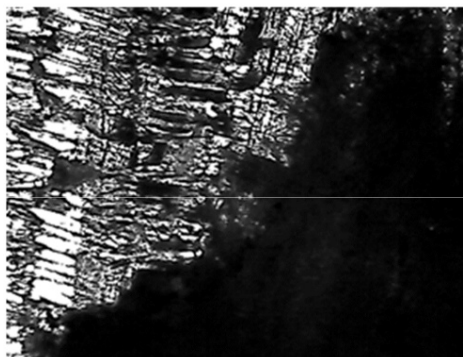


Рисунок 2 – Растровый электронный микроскоп JSM-6490LV

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) [7] – прибор, в основу работы которого положен телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов по поверхности исследуемого образца. Затем получают рельефную картину изображения поверхности образца на экран. Микроскопическая структура технической и модифицированной серы представлены на рисунке 3.



элементная сера



модифицированная сера

Рисунок 3 – Микрофотографии образцов элементной и модифицированной серы

Нами исследованы физико-химические свойства мазута Атырауского НПЗ по ГОСТ 10585-2013 (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты исследований физико-химических свойств мазута Атырауского НПЗ

№	Показатель	Мазут АНПЗ	ГОСТ 10585-2013
1	Плотность, кг/м ³	980	980
2	Вязкость (условная), мм ² /с	2,1	2,1
3	Температура вспышки, °С	158	158
4	Температура застывания, °С	34	34
5	Теплота сгорания, °С	42 099	42 099
6	Кислотность, мг	5	5

Методика получения серного цемента. В металлическую емкость на 200 мл загружают не более чем на 2/3 объема измельченную техническую серу (куски не более 100 мм) и равномерно нагревают при температуре 140-150 °С, не допуская местного перегрева и воспламенения серы. При температуре 120 °С сера начинает плавиться. После ее полного расплавления постепенно при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки вводят мазут (модификатор, предварительно нагретый). Сера с мазутом варят до полной готовности (до полного удаления летучих веществ). Полученный серный цемент разливают в формы и оставляют для охлаждения [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение свойств серного цемента изучали при различных концентрациях компонентов (таблица 3).

Таблица 3 – Компонентный состав серного цемента

Материалы	№ образца	
	1	2
Техническая сера	90	98
Мазут	10	2

Качество полученного серного цемента оценивали по количеству полимерной серы, которая и определяла свойства серного цемента. Для этого исходную навеску цемента экстрагируют гексаном и находят количество полимерной серы по разнице содержания общей серы.

Определены основные физико-механические свойства серного цемента: предел прочности при сжатии и изгибе, морозостойкость, водопроницаемость, коррозионная стойкость в кислой и щелочной средах. Результаты анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства серного цемента

Показатель	Ед. измерения	Метод испытания	Значение показателя в возрасте 28 сут.	
			Бетон на основе портландцемента ПЦ 500	Серобетон на основе модифицированной серы
Предел прочности на растяжение при сжатии	МПа	ГОСТ 10180	59,8	64,5
Предел прочности на растяжение при изгибе	МПа	ГОСТ 10180	7,3	11,8
Морозостойкость	цикл	ГОСТ 10060-2012	F ₂ 200	F ₂ 1000
Водопроницаемость	м/ч		W 12	W 20
Коррозионная стойкость, К, в среде кислой щелочной	г/(м ² ·ч)		– –	0,90 0,42

Как показано в таблице 4, свойства серного цемента, полученного на основе модифицированной серы отличаются более высокими показателями в сравнении с бетоном на основе портландцемента. Результаты испытания образцов цемента на основе модифицированной серы характеризуются высокими параметрами по морозостойкости, водонепроницаемости, химической стойкости в кислых средах. Полученный серный цемент можно рассматривать как строительный материал специального назначения, предназначенный для эксплуатации в условиях переменных температур и агрессивных средах.

Заключение. Накопление различных видов отходов жизнедеятельности человека в условиях достаточно сложной современной экологической ситуации ставит перед наукой задачи по изысканию новых областей их утилизации. Использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов позволяет не только предотвращать загрязнение окружающей среды, но и экономить основное сырье.

В работе определены основные физико-химические свойства технической серы и мазута. Дана методика изготовления серного цемента. Установлено, что серный цемент, полученный на основе технической серы, обладает высокими эксплуатационными свойствами и позволит решить проблему не только в нефтяной промышленности, но и в строительной индустрии.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать вывод о возможности применения отходов технической серы для производства серного цемента с использованием мазута в качестве модификатора.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кисленко Н.Н., Мотин Н.В., Медведев М.А. Анализ производства и использования серы на предприятиях ОАО «Газпром» // Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата. – М., 2003. – С. 115-120.

[2] Волгушев А.Н., Шестеркина Н.Ф., Елфимов В.А. Применение серы и серосодержащих отходов в технологии производства строительных конструкций и изделий // Строительные материалы. – 1990. – № 10. – С. 21-23.

[3] Волгушев А.Н. Применение серы в строительстве // Аналитический портал химической промышленности. – 2017. – № 6. – С. 43-48.

[4] Возможности применения серы при производстве новых строительных материалов и изделий: Науч.-техн. докл. / Л.М. Вользон [и др.]. – М., 1999. 74 с.

[5] <https://chem21.info/info/1743661>.

REFERENCES

[1] Kislenko N.N., Motin N.V., Medvedev M.A. Analysis of production and use of sulfur at the enterprises of JSC "Gazprom" // Scientific and technical progress in the technology of processing of natural gas and condensate. M., 2003. P. 115-120.

[2] Volgushev A.N., Shesterkina N.F., Elfimov V.A. application of sulfur and sulfur-containing waste in production technology of building structures and products // Building materials. 1990. N 10. P. 21-23.

[3] Volgushev A. N. application of sulfur in construction // Analytical portal of chemical industry. 2017. N 6. P. 43-48.

[4] The Possibility of using sulfur in the production of new building materials and products: Scientific-tekhn. dokl. / Wolfson L.M. [and others]. M., 1999. P. 74.

[5] <https://chem21.info/info/1743661>.

Резюме

С. С. Сатаева, А. У. Имангалиева

МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН КҮКІРТТІ ЦЕМЕНТ АЛУДА ҚОЛДАНУ

Күкіртті тұтастырғыш негізінде алынған құрылыс материалдарының әлемдік тәжірибесі сарапталып, оларды пайдалану мүмкіндіктері мен мақсаты талданды. Атырау мұнай өңдеу зауытынан алынған техникалық күкірт пен мазутқа сипаттама берілді. Техникалық күкірт негізінде алынған күкіртті цемент тек мұнай өндірісінің ғана емес, құрылыс индустриясының да мәселесін шешетіні және жоғарғы эксплуатациялық қасиеттерге ие екендігі анықталды.

Түйін сөздер: қалдықтар, техникалық күкірт, мазут, күкіртті цемент, сыққан кездегі беріктігі, иілу кезіндегі беріктігі, аязға төзімділігі, су өткізгіштігі, коррозиялық төзімділігі.

Summary

S. S. Satayeva, A. U. Imangaliyeva

THE USE OF OIL WASTE TO PRODUCE SULFUR CEMENT

The world experience is analyzed, as well as the possibility and feasibility of using building materials based on sulfur binder. The characteristics of technical sulfur and fuel oil of Atyrau refinery are given. It is established that sulfur cement obtained on the basis of technical sulfur has high performance properties and will solve the problem not only in the oil industry, but also in the construction industry.

Key words: waste, technical sulfur, fuel oil, sulfur cement, compressive strength, bending strength, frost resistance, water permeability, corrosion resistance.