



УДК 661.2

Р.Т. Порфирьева, В.В. Герасимов, Г.А. Медведева, В.А. Ефимова

## ПОЛИСУЛЬФИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА И ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

Широкую возможность для изготовления материалов строительного назначения, обладающих достаточной стойкостью к воздействию окружающей среды и коррозионной стойкостью, открывают полисульфидные композиции на золошлаковых отходах ТЭЦ [1,2]. Отвалы золошлаковых отходов (ЗШО) практически не используются, их объемы растут год от года. Между тем, они представляют собой доступное, дешевое и недефицитное алюмосиликатное сырье, имеющее невысокий модуль основности.

Основной характеристикой атома серы, существенно определяющей особенности процессов образования, типы химической связи и физико-химические свойства полисульфидных фаз, является его способность выступать и как донор, и как акцептор. Акцепторная способность вызвана стремлением к достройке оболочки до конфигурации  $s^2p^6$ , присущей инертным газам и отвечающей минимальной энергии. Эта особенность атома серы обуславливает значительную долю ионной связи металл – сера во многих сульфидах, а также образование атомами серы ковалентных полисульфидных групп, что, в частности, определяет склонность к образованию полисульфидных фаз полимерной серы. Полимерная сера обладает рядом преимуществ по сравнению с кристаллической серой [3]. К ее несомненным достоинствам можно отнести высокую устойчивость к агрессивным средам, высокую ударную прочность, отсутствие термических усадочных деформаций в композициях и т.д.

Интересными с точки зрения научных исследований и практического применения являются полисульфидные материалы с использованием металлосодержащих соединений, таких как сульфид железа (пирит). Пирит – полисульфид железа способен проявлять электронодонорные свойства. Использование в качестве модифицирующей добавки пирита, на наш взгляд, повышает реакционную активность серы и ее способность вступить в химическое взаимодействие с компонентами в системе. Для выяснения указанной возможности и оценки влияния сульфида железа на активацию разрыва серных колец были проведены квантово-химические исследования системы сера-сульфид железа. Поскольку при температуре 170-180°C в расплаве присутствует шестиатомная сера, расчеты проводились для циклической шестиатомной серы, геометрические характеристики которой приведены на рисунке 1.

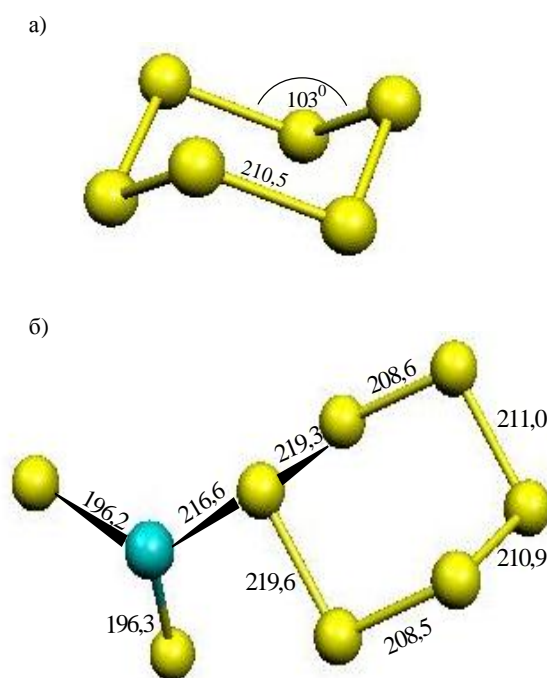


Рис.1. Геометрические характеристики цикла  $S_6$  (а) и сульфида железа  $FeS_8$  (б)

Установлено, что присоединение пирита к молекуле серы приводит к снижению энергии связи в серном цикле на 62,6 кДж/моль. Связь сера-сера разрывается и вытягивается с 210,5 пм до 219,6 пм. Реакция протекает экзотермически с образованием прочной ковалентной связи. Энергия связи железо-сера составляет 237,76 кДж/моль, длина связи – 216,6 пм. При этом двухвалентное железо становится трехвалентным. Можно ожидать, что при взаимодействии серы с пиритом произойдет образование полисульфидов железа различной степени конденсации, возможной структуры, которые обеспечат формирование материала с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Поэтому нами были проведены исследования композиций, в которых в качестве исходных компонентов были выбраны сера, пирит и золошлаковые отходы теплоэнергетики.

В работе использовались следующие материалы:  
 - сера – отход Нижнекамского нефтеперерабатывающего завода. По химическому составу эти отходы содержат 99,9% серы, т.е. практически представляют собой товарный продукт;



- пирит (сульфид железа), широко распространённый природный минерал, является попутным продуктом добычи некоторых цветных металлов, в том числе золота;  
- золошлаковые отходы ТЭЦ-2 г.Казани следующего состава (масс.%):

SiO <sub>2</sub>	47,7-52,2	CaO+MgO	4,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	21,24-25,28	SO <sub>3</sub>	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2-5,9	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	1,84-1,9

Для более детального исследования ЗШО методом рассева были разделены на зольную и шлаковую составляющие. В работе использовалась зольная составляющая с размером частиц менее 1 мм. Образцы серных композиций готовились путем горячего смешения исходных компонентов при различном времени выдержки (от 10 минут до 4 часов). Далее указанные смеси направлялись на формирование образцов заливкой в формы размером 2x2x6 см (виброукладка) или прессованием при стандартном давлении 120 кг/см<sup>2</sup> цилиндров 2x2 см. Полученные материалы испытывались на физико-механические показатели согласно ГОСТ 10180-90 и исследовались методами физико-химического анализа - ИК спектроскопии (ИК-спектрометр фирмы Bruker), рентгенографического анализа (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с Cu K α-излучением), электронно-парамагнитного резонанса (прибор РЭ-1306). Ударная прочность образцов оценивалась на маятниковом копре. Для выяснения механизма взаимодействия компонентов в системе проводились квантово-химические исследования методом функционала плотности в программе Priroda с, базисом 3z.bas, включающим p- и d- орбитали на атомах.

Проведенными исследованиями установлено, что прочностные свойства серных композиционных материалов на золошлаковых отходах повышаются лишь при незначительных количествах пирита (до 2% масс). Избыток пирита понижает прочностные свойства материала. Происходит также некоторое расслаивание расплавленного образца вследствие разности в плотностях (плотность серы - 2,1, а пирита - 5 г/см<sup>3</sup>).

Свойства полисульфидных композиций различного состава приведены в таблице.

Как видно из таблицы, оптимальным составом следует считать следующий, % масс.:

- сера	37-39,5;
- золошлаковые отходы	60-57,5;
- пирит	0,5-3.

Образцы указанного состава обладают высокой прочностью, удельной ударной вязкостью, водостойкими свойствами и устойчивостью к агрессивным средам. Коэффициент стойкости к 5% раствору серной кислоты составляет 0,962; 5% раствору хлороводородной кислоты – 0,977; 5% раствору сульфата магния – 0,975; 5% раствору хлорида натрия – 0,989.

На химическое взаимодействие между компонентами в системе и возможное образование некристаллических полисульфидов указывает увеличение доли аморфной фазы на рентгенограмме образца, модифицированного пиритом. Степень кристалличности образца уменьшается на 33%.

Рис.2. Результаты исследований ЭПР для образцов серы, термообработанной при 180°С (1), и серных композиций с добавкой пирита (2).

Исследованиями методом парамагнитного резонанса (рис.2) установлено, что в серном образце, термообработанном при температуре 180°С, содержится значительное количество парамагнитных центров, т.е. чрезвычайно реакционноактивных свободных радикалов, которые исчезают при добавлении в расплав серы модифицирующей добавки пирита. Это также является подтверждением химического взаимодействия компонентов.

Таким образом, разработаны полисульфидные композиционные материалы на основе золошлаковых отходов ТЭЦ, модифицированные сульфидом железа (пиритом), с высокими физико-механическими свойствами. Высокие прочностные свойства и устойчивость к агрессивным средам и

Таблица  
Физико-механические свойства полисульфидных композиций различного состава

Составы, % масс.			Свойства				
Сера	Золо- шлаковые отходы	Пирит	$\sigma_{сж}$ , МПа	$\sigma_{изг}$ , МПа	Удельная ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>	Плотность, ?, г/см <sup>3</sup>	Водопогло- щение, W,%
40	60	0	28	5,1	45	2,5	0,3
39,5	60	0,5	40	5,8	47,5	2,64	0,24
39	60	1,0	41	7	50	2,69	0,23
38	60	2	39,5	6,8	52,5	2,70	0,2
39,5	57,5	3	37	6,4	55	2,57	0,22
35	60	5	30	5,8	43,7	2,45	0,25

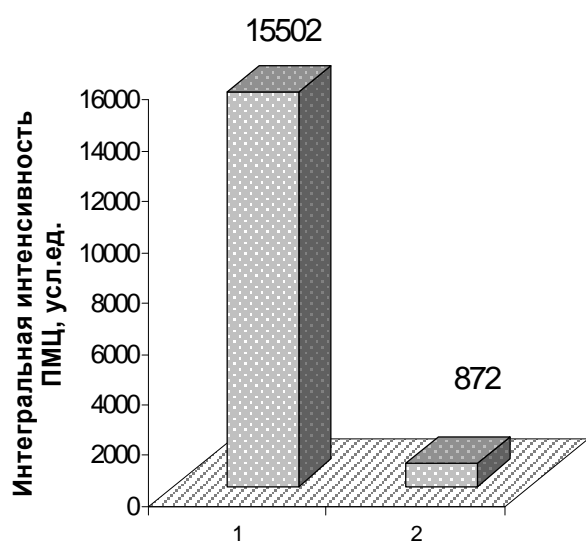


Рис.2. Результаты исследований ЭПР для образцов серы, термообработанной при 180°C (1), и полисульфидных композиций с добавкой пирита (2).

воде обусловлены химическим взаимодействием компонентов и образованием полисульфидов железа, возможно, сшитой структуры. Разработанные материалы могут использоваться в качестве плиток, полов, тротуарных и бордюрных камней в химическом производстве и теплоэнергетике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов В.В., Порфирьева Р.Т. Получение безобжиговых керамических и пористых огнеупорных материалов на фосфатной связке // Известия вузов. Проблемы энергетики. - Казань. 2002. №5-6. - С.48-55.
2. Порфирьева Р.Т., Герасимов В.В. Серные композиционные материалы для теплоэнергетики // Известия вузов. Проблемы энергетики. - Казань. 2002. №1-2.- С. 41-43.
3. Патуроев В.В. Полимербетоны. - М.: Стройиздат, 1987. - 286с.