



УДК 661.2

**Г.А. Медведева** – кандидат технических наук, старший преподаватель

**Р.Т. Порфирьева** – доктор технических наук, профессор

**В.В. Герасимов** – доктор технических наук, профессор

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)**

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

### **АННОТАЦИЯ**

Разработаны полисульфидные композиционные материалы на основе золошлаковых отходов ТЭЦ, модифицированные глицерофосфатом кальция с высокими физико-механическими свойствами. Установлено, что высокие прочностные свойства и устойчивость их к агрессивным средам и воде обусловлены химическим взаимодействием компонентов и образованием полисульфидов, возможно, сшитой структуры. Разработанные материалы могут использоваться в качестве плиток, полов, тротуарных и бордюрных камней в производстве коррозионностойких материалов и в теплоэнергетике.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** Полисульфидные композиционные материалы, сера, золошлаковые отходы ТЭЦ, глицерофосфат кальция.

**G.A. Medvedeva** – candidate of technical sciences, senior lecturer

**R.T. Porfiryeva** – doctor of technical sciences, professor

**V.V. Gerasimov** – doctor of technical sciences, professor

**Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUA)**

## **PROCESSING OF POLYSULPHIDE MATERIALS FOR CONSTRUCTION ON THE BASE OF ASHES WASTE FROM HEAT PLANTS MODIFIED BY PHOSPHATE-CONTAINING COMPOUNDS**

### **ABSTRACT**

The polysulphide composition materials on the base of ashes wastes from heat plants, modified by glycerol-phosphate calcium with high physical-mechanical properties are developed. It is established that high resistant properties and stability to aggressive environment and water is determined by chemical interaction of compounds, and production of polysulphides. The developed materials can be used as tile, floor, sidewalk and decorative border stones, and in production of corrosion-resistant materials and in heat power industry.

**KEYWORDS:** Polysulphide composition materials, sulphur, ashes wastes from heat plants, calcium glycerophosphate.

Актуальной экологической и технико-экономической проблемой в ряде регионов России и за рубежом является утилизация серы, образующейся как отход переработки нефти и газа. В России значительные количества попутной серы скопились в отвалах Астраханского газоперерабатывающего завода. В Татарстане ежегодно образуется более 300 т серных отходов на Минабаевском ГПЗ. С вводом Нижнекамского НПЗ ежегодно будет образовываться до 200 тыс. т серы. Переработка дешевых серных отходов экономически целесообразна и позволила бы решить экологическую проблему.

Элементный анализ указывает, что мы имеем дело практически с химически чистой серой.

Существенной проблемой является нахождение путей применения золошлаковых отходов тепловых

электростанций, которые, будучи многотоннажными, отвлекают значительные площади и создают угрозу экологической безопасности республики Татарстан. В принципе, проблема является глобальной и требует своего экономически обоснованного и немедленного решения.

Известны керамические [1], бетонные [2, 3] композиции, другие материалы строительного назначения [4]. Однако практически не описаны материалы на золошлаковых отходах, имеющие в качестве матрицы серу [5]. Разработка технологий серных композиционных материалов актуальна ввиду того, что указанные материалы обладают рядом ценных свойств – прочностью, стойкостью к истиранию, водонепроницаемостью, кислотостойкостью и т. д. [6]. Поскольку доля дешевой попутной серы – отхода



нефтехимического комплекса – увеличивается, производство материалов с ее применением становится экономически обоснованным. Перспективными с точки зрения научных исследований и практического применения являются серные материалы с использованием органометаллосодержащих соединений, таких как глицерофосфат кальция. Применение их в качестве модификатора позволит, на наш взгляд, получить полимерную серу, а, следовательно, повысить механическую прочность изделий за счет образования сульфидных связей. Имеющийся органический фрагмент повысит ударную прочность материала. Полимерная сера обладает рядом преимуществ по сравнению с кристаллической. К ним можно отнести высокую устойчивость к агрессивным средам, высокую ударную прочность, отсутствие термических усадочных деформаций в композициях и т.д.

Основной характеристикой атома серы, существенно определяющей особенности процессов образования, типы химической связи и физико-химические свойства сульфидных 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  $Me - S$  во многих сульфидах, а также образование атомами серы ковалентных групп  $S_n$ , что, в частности, определяет склонность к образованию полисульфидных фаз полимерной серы.

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 (ГОСТ 127-93);

- глицерофосфат кальция (ГФК), выпускаемый промышленностью в соответствии с ФС 42-1809-82;

- строительный песок (ГОСТ 8736-93. Песок для строительных работ);

- золошлаковые отходы ТЭЦ-2 г. Казани следующего состава (масс. %):

$SiO_2$	47,7-52,2	$Al_2O_3 + TiO_2$	21,24-25,28;
$CaO + MgO$	4,3	$Fe_2O_3$	5,2-5,9;
$R_2O$	1,84-19,03	$SO_3$	0,2.

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: рентгенографического анализа (рентгеновский

дифрактометр ДРОН-3 с  $Cu K_{\alpha}$ -излучением), электронно-парамагнитного резонанса (прибор РЭ-1306), дифференциально-термического анализа (дериватограф Q-1500D системы Паулик, Паулик, Эрдеи). Ударная прочность образцов оценивалась на маятниковом копре.

Результаты физико-механических испытаний образцов с ГФК приведены на рис. 1-3.

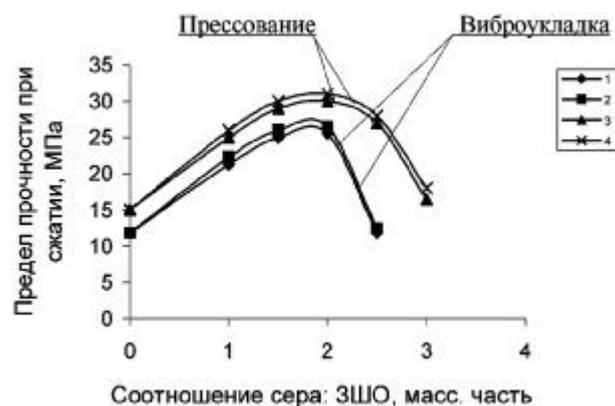


Рис. 1. Предел прочности при сжатии бинарных серно-золошлаковых композиций, полученных виброукладкой и прессованием при различных соотношениях компонентов и времени синтеза образцов: 1, 3 – 30 мин.; 2, 4 – 60 мин.

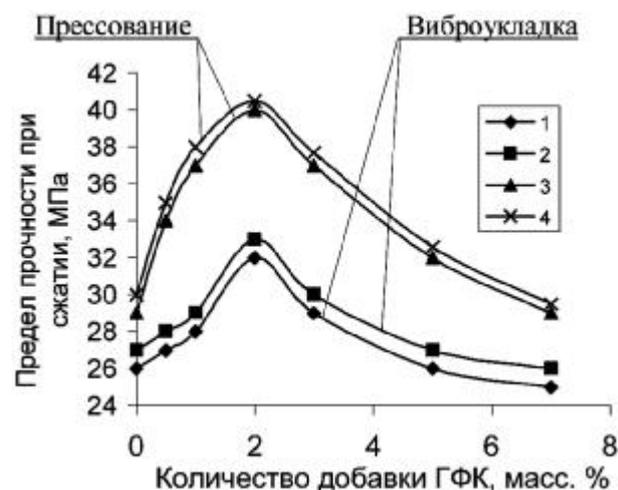


Рис. 2. Предел прочности при сжатии серно-золошлаковых композиций, модифицированных ГФК, полученных по технологии виброукладки и прессования, при температуре 170-180 °С, при различном содержании модифицирующей добавки ГФК и времени синтеза: 1, 3 – 30 мин.; 2, 4 – 60 мин.

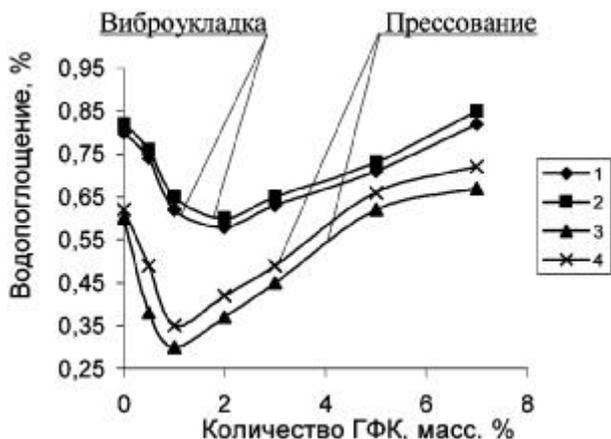


Рис. 3. Зависимость водопоглощения серно-золотошлаковых композиций, модифицированных ГФК, полученных виброукладкой и прессованием при различном содержании модифицирующей добавки ГФК и времени синтеза: 1, 3 – 60 мин.; 2, 4 – 30 мин.

Как видно из рисунков, оптимальным с точки зрения прочностных свойств материала является соотношение сера: наполнитель, равное 1:1,5-1:2. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано соотношение компонентов 1:1,5. Технологический фактор – удобоукладываемость, т.е. для удобоукладываемой смеси приняли соотношение 1:1,5.

При использовании в качестве модифицирующей добавки глицерофосфата кальция (ГФК) наблюдается незначительное повышение прочности при введении небольшого количества добавки (до 1 %). Предполагается, что фосфатный фрагмент ГФК способствует упрочнению полисульфидных композиций. Образующиеся химические связи между серой и органическим фрагментом ГФК также должны повышать механическую прочность образцов. При повышении количества добавки ГФК до 2 % прочность образцов увеличивается на 22 %.

Избыточное количество добавки ГФК (свыше 3 %) приводит к разрыхлению структуры образцов и прочность понижается. Оптимальным количеством добавки является 2-3 % ГФК.

Водопоглощение этих образцов не превышает 1 %, что соответствует требованиям ГОСТа.

Свойства материала в сопоставлении с ближайшим литературным аналогом приведены в таблице:

Таким образом, рекомендуемая композиция имеет состав (масс. %):

серосодержащие отходы – 37-39,5;

золошлаковые отходы – 60-57,5;

глицерофосфат кальция – 2-3.

Результаты исследований ЭПР для образцов серы и серных композиций представлены на рис. 4. В сере, термообработанной при 180 °С, содержится значительное количество парамагнитных центров, т.е. чрезвычайно реакционноактивных свободных радикалов, которые исчезают при добавлении в расплав серы модифицирующих добавок глицерофосфата кальция. Это также указывает на вероятное химическое взаимодействие компонентов с возможным образованием полимерных сульфидов, объясняющее повышение механической прочности образцов.

На рентгенограмме композиции наблюдается появление аморфного гало и отмечается увеличение доли аморфной фазы на 33 %, что также свидетельствует в пользу образования полимерной серы. Можно также полагать, что наряду с формированием полимерной модификации серы происходит замещение кислорода в ГФК на атомы серы с образованием соединений типа 1,2-димеркаптантисульфата кальция. Существенное повышение удельной ударной вязкости, по всей видимости, связано с этим обстоятельством. На ИК спектрах серы обнаруживаются полосы поглощения в области 550 см<sup>-1</sup>, на ИК-спектре композиции их интенсивность выше.

Таблица

ГФК, %	Свойства				
	$S_{сж}$ , МПа	$S_{изг}$ , МПа	Удельная ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>	Плотность ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup>	Водопоглощение $W$ , %
0	29-30	5,1	45	2,5	0,5
0,5	34-35	5,9	69	2,6	0,46
1	36,8-37,7	6,1	70	2,69	0,37
2	39,5-40,5	7,1	73	2,80	0,28
3	37-38	6	72,5	2,75	0,32
5	33-34	5,7	70	2,7	0,4
Аналог	20-26	3-3,5	65-69	–	–

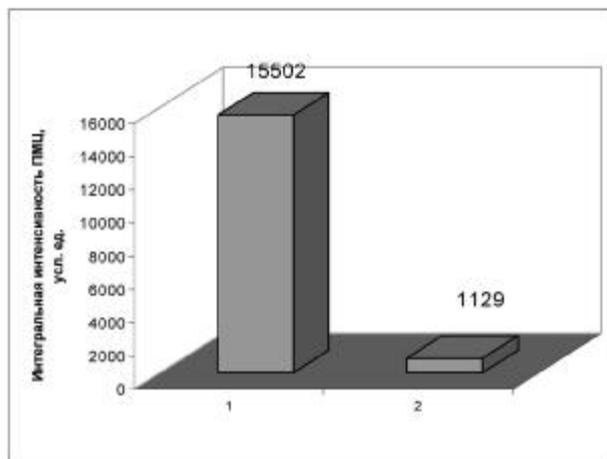


Рис. 4. Результаты исследований ЭПР для образцов серы, термообработанной при 180 °С (1), и серных композиций с добавкой глицерофосфата кальция (2)

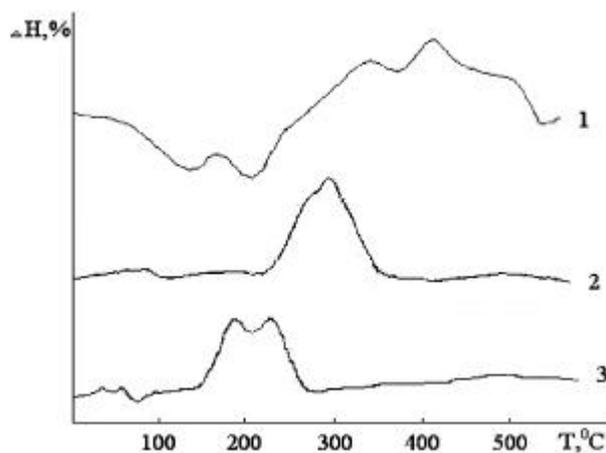


Рис. 5. Кривые дифференциально-термического анализа глицерофосфата кальция (1), серы (2) и композиции на их основе (3)

На рис. 5 представлены кривые дифференциально-термического анализа исходных компонентов и композиции на их основе. Как видно из рисунка, характер кривых (наличие и отсутствие эндоэффектов, температурный интервал экзотермических эффектов) для них совершенно различен, что также свидетельствует о взаимодействии компонентов и образовании новых соединений.

Разработанный материал обладает высокой устойчивостью к агрессивным средам. Так, коэффициент устойчивости в 5 % HCl составляет 0,987, в 5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,987; 5 % CaCl<sub>2</sub> – 0,987; 5 % NaCl – 0,987; 5% MgSO<sub>4</sub> – 0,987.

Таким образом, повышенные физико-механические и эксплуатационные свойства разработанного полисульфидного композиционного материала можно объяснить химическим взаимодействием компонентов в системе и образованием полимерных сульфидов. Материалы рекомендуются для использования в дорожном строительстве, химической промышленности и теплоэнергетике.

### Литература

1. Герасимов В.В., Порфирьева Р.Т. Получение безобжиговых керамических и пористых огнеупорных материалов на фосфатной связке // Известия вузов. Проблемы энергетики, 2002, № 5-6. – С. 48-55.
2. Баженов Ю.М. Технология бетона. – М.: Высшая школа, 1987. – 414 с.
3. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. – М.: Стройиздат, 1983. – 472 с.
4. Карнаухов Ю.П., Шарова В.В., Подвольская Е.Н. Вяжущие на основе отвальной золошлаковой смеси и жидкого стекла из кремнезема // Строительные материалы, 1998, № 5. – С. 12-13.
5. Порфирьева Р.Т., Герасимов В.В. Серные композиционные материалы для теплоэнергетики // Известия вузов. Проблемы энергетики, 2002, № 1-2. – С. 41-43.
6. Патуроев В.В. Полимербетоны. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.