

УДК 546.05, 544.142, 544.18

АКТИВАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ В МАЛООТХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ СУЛЬФИДОВ СИЛИКАТОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**Ахметова Р.Т., Бараева Л.Р., Юсупова А.А., Хацринов А.И., Лыгина Т.З.***ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, e-mail: office@kstu.ru*

Показана возможность расширения области применения серы нефтехимического комплекса с получением сульфидов силикатов и сульфидных материалов на их основе. Особенностью предлагаемой технологии является химическое взаимодействие компонентов (минерального наполнителя, вяжущего и активирующей добавки) с образованием сульфидов силикатов. Для обеспечения химического связывания компонентов необходима их активация электрофильными реагентами – хлоридом железа или алюминия. Получение сульфидных материалов через промежуточную стадию синтеза сульфидов силикатов благоприятно сказывается на эколого-санитарной безопасности производства, предотвращая выделение диоксида серы, и способствует упрочнению получаемых материалов. Разработанные сульфидные материалы могут применяться в конструкциях зданий и сооружений, в период эксплуатации которых предъявляются повышенные требования по стойкости к агрессивным средам, морозо- и атмосферостойкости, непроницаемости.

Ключевые слова: сульфид силиката, хлорид железа, хлорид алюминия, кислоты Льюиса, электрофильные активаторы, квантово-химические расчеты

ACTIVATION OF COMPONENTS IN LOW-WASTE TECHNOLOGIES OF SULFIDES SILICATES AND MATERIALS ON THEIR BASIS**Akhmetova R.T., Baraeva L.R., Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Lygina T.Z.***Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: office@kstu.ru*

The possibility of expanding of scope of sulfur by-product petrochemical complex with obtaining sulfides silicates and sulfide materials on their basis is shown. Feature of the offered technology is the chemical interaction of the components (a mineral filler, a binder and an activator) to form sulfides silicates. Their activation by electrophilic reagents – iron chloride or aluminum is necessary for insuring the chemical interaction of components. Receiving sulfide materials through the intermediate of the synthesis of sulfides silicates beneficial environmental and health safety of production, preventing the sulfur dioxide emission, and promotes to the hardening of the obtained materials. The developed sulfide materials can be used in buildings constructions and structures, during operation of which apply to requirements on resistance to aggressive environments, freeze-thaw and weather resistance, opacity.

Keywords: sulfide silicate, iron chloride, aluminum chloride, Lewis acids, electrophilic activators, quantum-chemical calculations

Сера относится к важному и крупнотоннажному виду химического сырья. Мировое производство серы составляет порядка 69 млн т. Около 64% этого объема приходится на элементарную серу, полученную при переработке нефти и природного газа. Мировой рынок не стабилен, это связано с вводом в эксплуатацию новых нефтегазовых месторождений с высоким содержанием серы в сырье, а также с переходом к более глубокой очистке.

Доля производимой серы в России составляет 10%. Большая часть производимой серы отправляется на экспорт. Как показывают маркетинговые исследования, в ближайшее время сохранится тенденция превышения производства серы над ее сбытом. Как результат на складах нефтегазоперерабатывающих комплексов будет скапливаться сера, ухудшая экологическую обстановку. Утилизация серы является важнейшей и неотложной как эко-

логической, так и экономической задачей. Для решения этой задачи рассматривается вариант длительного хранения данного продукта. Однако подобные технологии, как правило, дорогие и дополнительно требуют сохранения качественных характеристик серы и оптимизации растущих экологических расходов. Возможна утилизация серы посредством закачки сероводорода в подземные пласты [3].

Учитывая уникальные свойства серы: быстрый набор прочности, связанный только с периодом остывания серного расплава, гидрофобность, стойкость к агрессивным средам, хорошие связующие свойства, – все чаще предлагается расширение рынка сбыта продукта при производстве новых строительных материалов. Этот вариант является наиболее рациональным и перспективным и определяет возможность создания энергосберегающих технологий серных строительных материалов [4, 5].

Результаты исследования и их обсуждение

Материалы с добавлением серы обладают высокими прочностными характеристиками, повышенной износо-, коррозионной и химической стойкостью, низкой водопроницаемостью, высокой устойчивостью к резким перепадам температур, а кроме того, они очень экономичны и экологически безопасны.

Однако технологии получения материалов на основе серы имеют серьезный сдерживающий фактор – выделение токсичного диоксида серы. Наиболее часто для решения данной проблемы исследователями предлагается введение в состав синтезируемых материалов различных функциональных добавок. Но с учетом свойств серы, возможен другой вариант решения указанной проблемы – связывание серы в сульфид с получением на его основе сульфидных материалов.

Практически все технологии получения серного бетона предполагают приготовление массы из серы, выполняющей роль вяжущего компонента, и кварцевого песка в качестве наполнителя. И как указывалось выше, возможно введение различных добавок, в том числе, снижающих выделение SO_2 , замедляющих кристаллизацию, повышающих пластичность, снижающих хруп-

кость и т.д. Связывание серы в сульфид в подобных системах невозможно, ввиду инертности и термодинамической стабильности кварцевого песка.

Первые наши попытки получения сульфидных материалов были связаны с использованием в качестве сырья серы и аморфного диоксида кремния, например силикагеля, с получением сульфидов силикатов. Мы предположили, что атомы кремния способны связываться с серой через кислородный мостик с последующей сшивкой силикагелевых фрагментов с образованием полых глобул. Полости способны захватывать и прочно удерживать несвязанную серу. Заполнение этих пустот происходит наиболее полно в момент горячего прессования образцов, когда под давлением мы внедряем серу в полость глобул. Нами смоделирован предполагаемый сульфид силиката, его молекулярное строение приведено на рис. 1.

Однако результатами квантово-химических расчетов с использованием программы Priroda (3z.bas) доказано, что взаимодействие серы с аморфным диоксидом кремния протекает через высокий энергетический барьер: $E_{\text{акт}}$ присоединения одноатомной серы 67,32 кДж/моль – при внедрении по атому кислорода и 106,86 кДж/моль при замещении ОН-группы. Присоединение двухатомной серы составило 166,91 и 267,06 кДж/моль соответственно.

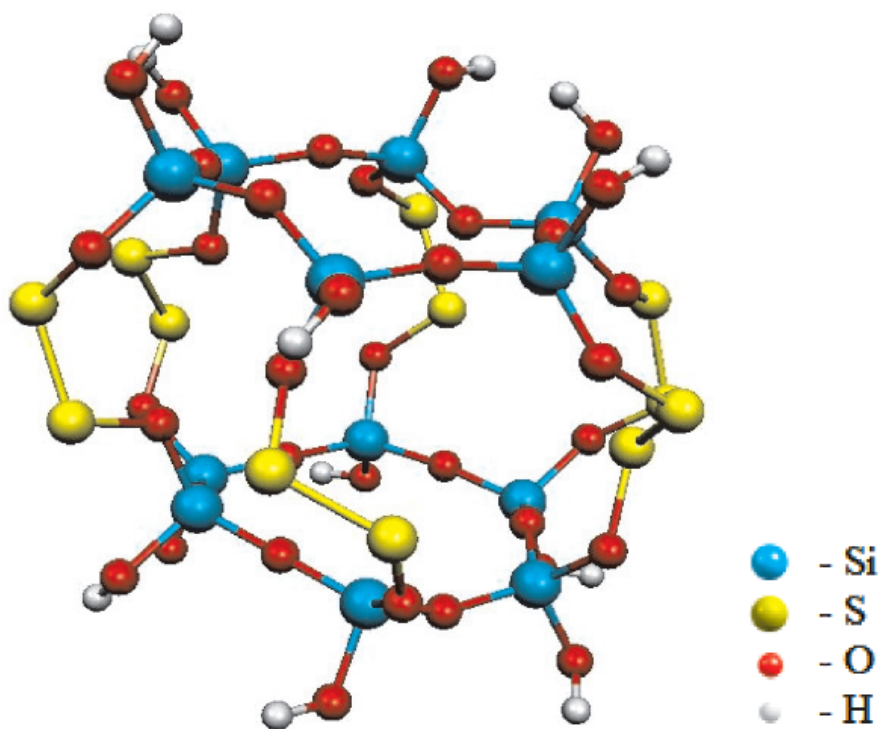
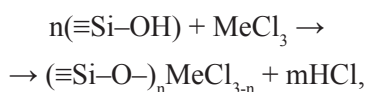


Рис. 1. Силикагелевые кластеры, сшитые двухатомными серными молекулами по атомам кислорода

Результаты подтверждают затруднительное прямое взаимодействие серы с аморфным диоксидом кремния. В материалах на основе серы и силикагеля сера выступает как инертное (пассивное) вяжущее [7]. Следовательно, для получения сульфидов силикатов и материалов на их основе одной только термической активации компонентов недостаточно. Для обеспечения химического взаимодействия компонентов необходима их дополнительная активация.

Активаторами процесса синтеза сульфидов силикатов могут выступить электрофильные агенты, например хлорид железа или алюминия. Указанные активаторы относятся к кислотам Льюиса, а как известно, они являются инициаторами радикальных превращений серы, способствуют раскрытию циклических молекул серы с образованием реакционноспособных радикалов. Хлориды железа и алюминия способны активировать не только вяжущий компонент, но и наполнитель по технологии молекулярного наслаивания. Силикагель содержит на поверхности в качестве основных реакционноспособных центров гидроксильные группы. После прогрева при 200 °С можно удалить физически сорбированную воду и получить полностью гидроксильную поверхность. Учитывая химические свойства ОН-групп, в качестве реагента, способного активно взаимодействовать с ними, можно использовать легкогидролизующиеся вещества [2]. К таким относятся летучие галогениды многих элементов, в том числе хлориды алюминия и железа. При подводе галогенидов к поверхности аморфного диоксида кремния протекает реакция с образованием монослоя кремнийоксхлоридных групп:



где n и m – коэффициенты, зависящие от концентрации силанольных групп на поверхности аморфного диоксида кремния; Me – алюминий или железо.

Таким образом, закрепляясь на поверхности аморфного диоксида кремния, хлориды алюминия и железа активируют минеральный наполнитель сульфидного материала. Для подтверждения наших предположений проведены исследования влияния выбранных активаторов как на серу, так и на аморфный диоксид кремния. Помимо этого изучалась тройная система «наполнитель – активирующая добавка-вяжущее» и материалы, полученные на основе указанных компонентов.

Как показали результаты квантово-химических расчетов (программа Priroda 6, basis 4), активирующее действие хлоридов железа и алюминия на серу сказывается в снижении энергии разрыва серных молекул S_6 и S_8 , дестабилизации циклов и активации их разрыва. Различия в механизмах действия хлорида железа и алюминия заключаются в том, что хлорид железа способствует раскрытию циклических серных молекул с образованием полимерной серы [1], а хлорид алюминия – снижает вязкость и поддерживает подвижность серного расплава во всем температурном интервале [6]. Сера взаимодействует с хлоридами алюминия и железа с образованием сульфидов переменного состава. Все синтезированные сульфиды имеют высокие значения энергии связи Me–S, что указывает на их термодинамическую стабильность [1].

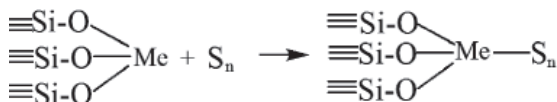
При активации силикагеля хлоридом алюминия наблюдается появление триплета в области 2850–2950 cm^{-1} , что указывает на возможность образования новых химических связей (Si–O–Al, Si–O–Al–S) в системе с формированием активных центров [6]. При обработке силикагеля хлоридом железа полоса 3663 cm^{-1} , соответствующая изолированным силанольным группам, наблюдается в исходном силикагеле и исчезает из спектра при удалении хлористого водорода. Появляется новая полоса в спектре 1556 cm^{-1} , что также указывает на появление новых химических связей [1].

Как показали результаты рентгенофазового исследования, степень кристалличности серных образцов с добавкой хлорида алюминия составляет 61%, а без добавки 69%. Уменьшение кристалличности образца указывает на расходование части кристаллической серы на образование ковалентной связи с алюминием, кремнием и кислородом наполнителя и формированием рентгеноаморфных соединений.

Исследования кристаллохимического состояния железа в активированном силикагеле с использованием Мессбауэровской спектроскопии показали, что для 75% железа сохраняется координационное число 6, т.е. железо предположительно находится либо в несвязанном состоянии, либо гидролизано, 25% вводимого железа закрепляется на поверхности силикагеля, при этом происходит снижение координационного числа Fe до четырех. Взаимодействие активированного силикагеля с серой приводит к некоторому изменению параметров как изомерного сдвига, так и квадрупольного расщепления, вызванного, по-видимому, встраиванием ионов серы в координационные полиэдры.

Результаты исследования проб силикагеля методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показали значительное увеличение числа парамагнитных центров силикагеля как при обработке его хлоридом алюминия, так и хлоридом железа.

Таким образом, результаты исследований подтверждают активирующее действие хлоридов железа и алюминия на диоксид кремния и образование силикатов железа и алюминия в результате их взаимодействия. При введении полученных силикатов в серный расплав образуются сульфиды силикатов железа и алюминия по донорно-акцепторному механизму за счет вакантных d-орбиталей системы диоксид кремния – металл и неподеленных электронных пар серного бирадикала по следующему механизму:



С использованием квантово-химической программы Prrroda 6 были смоделированы предполагаемые сульфиды силикатов железа и алюминия с различным числом атомов серы.

Самая прочная Fe-S связь (285,4 кДж/моль) образована одним атомом серы. При закреплении двух и более атомов серы наблюдается постепенное снижение энергии связи, вызванное, по-видимому, в большей степени стерическим препятствием. При сшивке двух силикагелевых кластеров серой S_4 образуется прочный комплекс: энергия связей Fe-S 155,1 кДж/моль, S-S 101,2 кДж/моль при формировании линейной структуры (рис. 2, а). Перегруппировка в пиритоподобные комплексы (рис. 2, б) на обоих кремнекислородных тетраэдрах способствует

упрочнению центральной связи S-S данного комплекса до 201,7 кДж/моль, что указывает на хорошую сшивающую способность серы, аналогично сшивке в каучуках. При получении сульфидных материалов сера способна сшивать образующиеся силикаты железа, формируя поверхностный гидрофобный слой, а также плотный и беспористый материал.

Структура и геометрические характеристики сульфида силиката алюминия представлены на рис. 3. Оба концевых атома серы этой молекулы образуют донорно-акцепторные связи с двумя атомами алюминия фрагментов AlCl_2 .

Образование данного адсорбционного комплекса характеризуется отрицательным значением изменения энтальпии (-114,3 кДж/моль).

Таким образом, наше предположение о возможности химического взаимодействия между серой и аморфным диоксидом кремния, активированного хлоридами алюминия или железа, подтверждается результатами квантово-химических расчетов. Процесс присоединения серы к активированному аморфному диоксиду кремния является безактивационным.

Для промышленного внедрения предлагаемой технологии более целесообразным, на наш взгляд, является использование в качестве наполнителя природного аморфного диоксида кремния. Главным условием выбора наполнителя для синтеза сульфидов силикатов и материалов на их основе является высокое содержание аморфного диоксида кремния, обеспечивающего взаимодействие компонентов. Таким наполнителем может выступить опал-кристобалитовая порода (ОКП) Добринского месторождения, в ней содержится 68 % аморфного диоксида кремния.

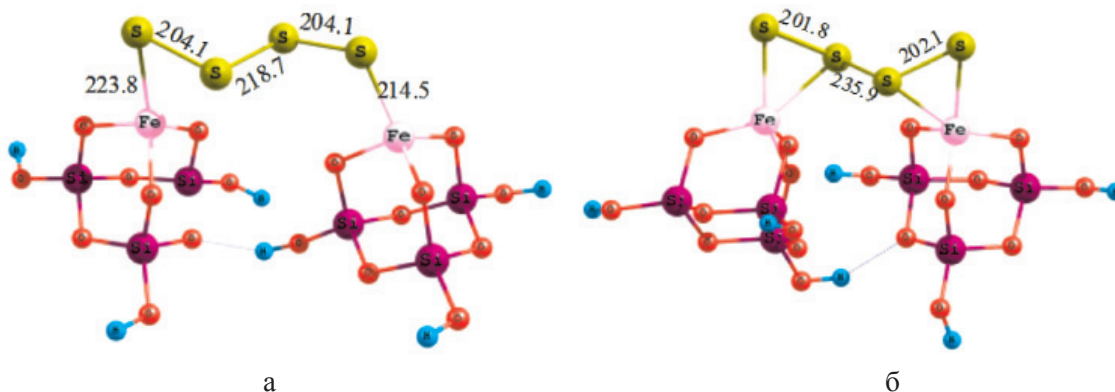


Рис. 2. Сшивка двух фрагментов активированного аморфного диоксида кремния серой S_4 (а) с перегруппировкой в пиритоподобные комплексы (б)

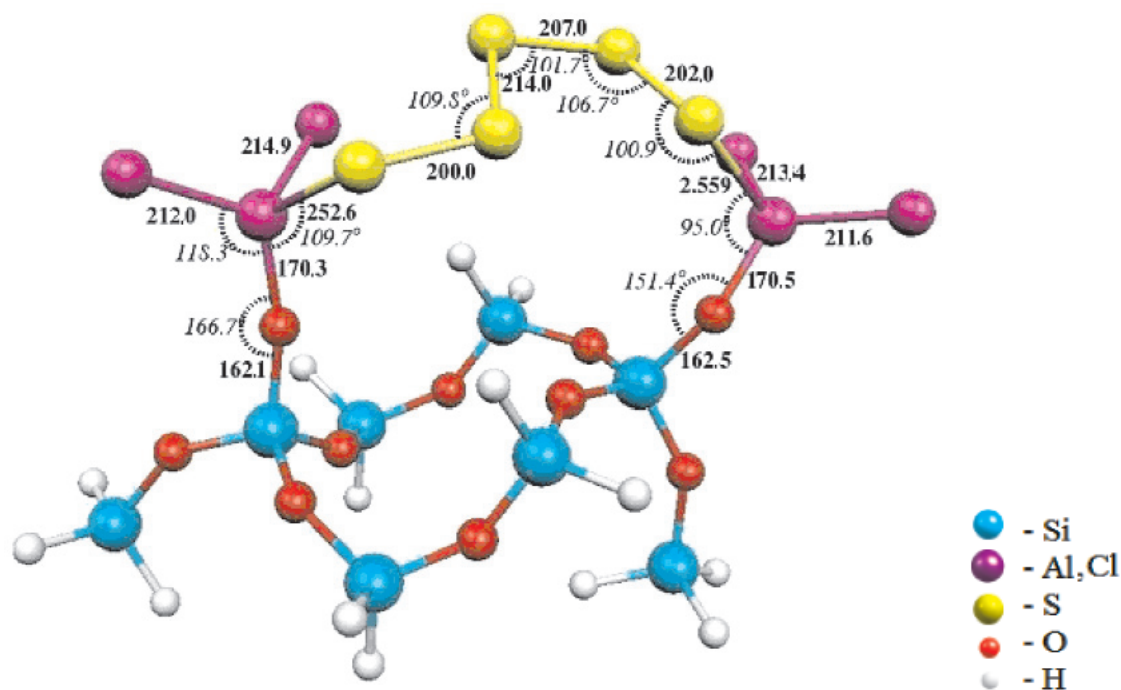


Рис. 3. Структура сульфида силиката алюминия

На основе проведенных исследований установлены оптимальные технологические параметры процесса синтеза и состав сульфидных материалов, обеспечивающие химическое взаимодействие компонентов и получение высокопрочного материала: помол реагентов не более 0,5 мм; предварительная сушка наполнителя продолжительностью 1 ч; активация наполнителя хлоридом железа или алюминия $T = 200^\circ\text{C}$, продолжительность 1 ч; подготовка смеси $T = 140\text{--}150^\circ\text{C}$, продолжительность 20 мин. Состав сульфидного материала: добавка активатора 1–5% масс соотношение вяжущее: наполнитель – 1:1.

Микроскопические исследования показали, что для образцов оптимального состава характерно образование равномерной плотной беспористой структуры материала [5]. Образцы оптимального состава, приготовленные по предлагаемой рецептуре, обладают высоким коэффициентом стойкости к растворам HCl , H_2SO_4 , CaCl_2 , NaCl , MgSO_4 , высокой прочностью (70–80 МПа), морозостойкостью (240–270 циклов) и плотностью (2,0–2,2 г/см³).

Расширение применения серы во многом способствует решению экологической проблемы утилизации отходов промышленности, с одной стороны, и значительно удешевляет процесс получения стойких и долговечных материалов с другой сторо-

ны. Переработка серного сырья через промежуточную стадию получения сульфидов снизит токсичность производства и будет способствовать увеличению прочности синтезируемых материалов.

Заключение

Таким образом, получение сульфидных материалов с применением электрофильных активаторов – хлоридов алюминия или железа следует проводить через промежуточную стадию получения сульфидов. Формирование связей между компонентами благоприятно сказывается на физико-механических характеристиках получаемых материалов.

Разработанные материалы могут применяться в конструкциях промышленных, сельскохозяйственных, складских сооружений, в период эксплуатации которых предъявляются повышенные требования по стойкости к агрессивным средам, морозо- и атмосферостойкости, непроницаемости.

Список литературы

1. Ахметова Р.Т., Бараева Л.Р., Юсупова А.А., Хацринов А.И., Лыгина Т.З., Ахметова А.Ю. Квантово-химическое исследование механизма образования сульфидов из серы и активатора – хлорида железа // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 11. – С. 2125–2129.
2. Малыгин А.А. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания // *Саратовский образовательный журнал*. – 1998. – № 7. – С. 58–64.

3. Мировой рынок серы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.webeconomy.ru/index.php?newsid=1300&page=cat&type=news>.

4. Исследование методов, способов и практики утилизации серы в России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.megaresearch.ru/files/demo_file/1766.pdf.

5. Юсупова А.А., Ахметова Р.Т., Бараева Л.Р., Ахметова А.Ю., Пятко Ю.Н. Переработка техногенных отходов серы // Сера и серная кислота: тезисы докл. 5-й Международ. науч.-практ. конф. (Москва, 9 окт. 2014 г.). – М., 2014. – С. 32–34.

6. Юсупова А.А., Ахметова Р.Т., Бараева Л.Р., Туктарова Г.И. Физико-химические основы активации серы в технологии неорганических сульфидов // Сера и серная кислота: тезисы докл. 4-й Международ. науч.-практ. конф. (Москва, 11 окт. 2013 г.). – М., 2013. – С. 111–114.

7. Юсупова А.А. Технология неорганических веществ на основе серы и кремнеземистых соединений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2004. – 20 с.

References

1. Akhmetova R.T., Baraeva L.R., Yusupova A.A., Khatsrinov A.I., Lygina T.Z., Akhmetova A.Yu. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2014, no. 11, pp. 2125–2129.

2. Malygin A.A. *Sorosovskiy obrasov. zhurnal*, 1998, no. 7, pp. 58–64.

3. *Mirovoy rytnok sery*, Available at: <http://www.webeconomy.ru/index.php?newsid=1300&page=cat&type=news>.

4. *Issledovanie metodov, sposobov i praktiki utilisatsii sery v Rossii*, Available at: http://www.megaresearch.ru/files/demo_file/1766.pdf.

5. Yusupova A.A., Akhmetova R.T., Baraeva L.R., Akhmetova A.Yu., Pyatko Yu.N. *Sera i sernaya kislota: tezisy docl.* Moscow, 2014. pp. 32–34.

6. Yusupova A.A., Akhmetova R.T., Tuktarova G.I., Baraeva L.R. *Sera i sernaya kislota: tezisy docl.* Moscow, 2013. pp. 111–114.

7. Yusupova A.A. *Tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv na osnove sery i kremnesemistye soedineniy*: Avtoref. dis. kand. tekh. nauk. Kazan, 2013. 20 p.

Рецензенты:

Сагадеев Е.В., д.х.н., профессор кафедры химии и инженерной экологии, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань;

Корнилов А.В., д.т.н., начальник технологического отдела ФГУП ЦНИИГеолнеруд, г. Казань.