

Л. Р. Бараева, Р. Т. Ахметова, Г. И. Сабахова,
А. А. Юсупова, А. И. Хацринов, А. Ю. Ахметова

СШИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СЕРЫ ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФИДНОГО МАТЕРИАЛА

Ключевые слова: сульфидный материал, сшивание серой, квантово-химическая программа «Priroda».

С использованием квантово-химической программы «Priroda» смоделирован продукт, образующийся в системе сера-хлорид железа-диоксид кремния, оптимизированы его геометрические параметры и исследована сшивающая способность серы. Установлено, что сера способна сшивать фрагменты полисиликата железа, способствуя упрочнению композиции, причем снижения термической устойчивости не наблюдается вплоть до содержания серы в цепи до восьми атомов.

Keywords: sulphide material, cross-linking by sulphur, the quantum-chemical program «Priroda».

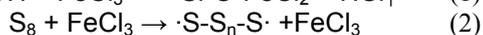
By the quantum-chemical program «Priroda» it has been modeled a product, obtained in the system sulphur-iron chloride- silicon dioxide, its geometric parameters were optimized and the cross-linking ability of sulphur was investigated. Found that sulphur can cross-linkable fragments of polysilicate iron, contributing to hardening of the composition, and the decline of thermic instability is not observed until to eight atoms in sulfur chain.

Введение

Сера входит в двадцатку самых распространенных элементов в земной коре. Еще несколько десятилетий назад ее добывали в самородном виде. Сейчас в этом нет необходимости, поскольку ее получают преимущественно при очистке газов и нефти. Скопление больших объемов серы привело к тому, что в некоторых странах ее стремятся захоронить для временного хранения до дальнейшей реализации в непродуктивный пласт, в истощенную газовую или нефтяную залежь, а также в некоторые карбонатные или солевые залежи. Подземное захоронение как способ утилизации нашёл широкое применение в Канаде и США, где экологические требования и контроль всегда являлись более жесткими по отношению к нефте- и газодобывающим отраслям [1-3]. Перспективным для применения серы в России можно назвать получение серосодержащих соединений и материалов.

Экспериментальная часть

Нами был получен сульфидный материал, основными компонентами которого являлась сера – вяжущее, аморфный диоксид кремния – наполнитель и электрофильный активатор хлорид железа. В качестве аморфного диоксида кремния использовалась высокоаморфная кремнеземсодержащая порода – опока Добринского месторождения (аморфного SiO₂ 68%). Хлорид железа вводился в состав сульфидного материала как активатор серы и диоксида кремния, поскольку FeCl₃ является кислотой Льюиса, способствует раскрытию циклических молекул серы и способен адсорбироваться на поверхности аморфного диоксида кремния, увеличивая число активных центров [4]. Активирующее действие хлорида железа аморфного диоксида кремния и серы может быть представлена схемами:



Хлорид железа способствует образованию полисульфидных цепочек, обладающих гораздо

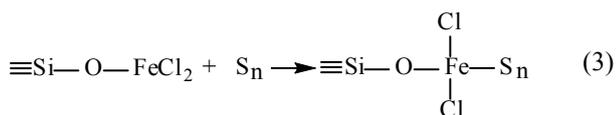
большей реакционной способностью, чем относительно устойчивые циклические молекулы. Склонность серы к полимеризации в присутствии хлорида железа была доказана нами при исследовании реологических свойств серы.

Оптимальный состав полученных образцов: соотношение вяжущее:наполнитель 1:1, количество вводимого хлорида железа 1-2% масс. от количества наполнителя. Прочность образцов оптимального состава 70 МПа, водопоглощение не превышало 5%, устойчивость к действию агрессивных сред 0,97-0,98. С использованием целого комплекса физико-химических исследований синтезированного материала нами доказано образование сульфидов переменного состава общей формулой (SiO₃)_nFe_xS_m. Мы предположили, что высокие эксплуатационные свойства полученного материала связаны с формированием химических связей между компонентами. Поскольку образцы без активирующей добавки имели прочность в два раза меньше, следовательно, хлорид железа выступал неким мостиком, связывая между собой серу и аморфный диоксид кремния. Химическое связывание всех составных компонентов системы способствует образованию однородного, плотного и прочного материала [5,6].

Нам интересно было исследовать, способна ли сера в подобных композициях выступать в роли сшивающего агента, тем самым дополнительно упрочняя получаемый материал. Ведь давно известно, что механические свойства резины могут быть улучшены путем введения в состав серы в качестве сшивающего агента, обеспечивая повышение плотности поперечных связей. Для ответа на поставленный вопрос мы смоделировали процессы, протекающие в исследуемой системе, с использованием квантово-химической программы «Priroda» с базисным набором basis 4, включающий релятивистские поправки, гибридным методом функционала плотности DFT (PBE). Критерием существования смоделированных соединений служили длина связи и энергия связи внутри серного цикла в оптимизированной структуре.

Квантово-химические расчеты и их обсуждение

При построении квантово-химических моделей функциональных групп на поверхности SiO_2 использовалось кластерное приближение. Структуру приповерхностной области, по мнению многих авторов, можно уподоблять кристаллографическим сечениям β -кristобалита [7-9]. Такой метод позволяет учесть не только природу групп Si-OH , но и реально существующие связи Si-O-Si . Кластер $(\text{OH})_4\text{-Si}$ был выбран нами в качестве модели силанольной группы. Учитывая свойства OH -групп, в качестве реагента, способного активно взаимодействовать с ними, можно использовать легкогидролизующиеся вещества, к таким можно отнести и хлорид железа (III). Для построения модели сульфида полисиликата железа в начальном приближении использовалась упрощенная модель, в которой хлорид железа закреплялся на один кремнекислородный тетраэдр. При введении в систему серы происходит взаимодействие с железом по донорно-акцепторному механизму за счет вакантных d -орбиталей системы диоксид кремния – хлорид железа и неподеленных электронных пар серного бирадикала с образованием сульфида полисиликата железа по схеме:



Рассмотрим структуры комплексов, формирующихся при предполагаемом механизме взаимодействия. На рис. 1 представлен вариант присоединения серы в виде бирадикала к поверхности модифицированного диоксида кремния. Следует отметить, что атом серы в данных комплексах рассматривается как синглет, сульфидный комплекс в целом является дублетом.

Связь Fe-S , образованная одним атомом серы, является наиболее прочной. Далее с увеличением числа атомов серы в цепи с S_1 до S_4 длина связи Fe-S постепенно увеличивается, а энергия связи снижается (длина связи с 198,7 до 215,8 пм, энергия связи с 293,5 до 153,7 кДж/моль).

При дальнейшем наращивании серного радикала связь Fe-S стабилизируется и составляет около 172 кДж/моль и 214 пм. Ослабление связи наблюдается также внутри серных цепочек. Так связь $\text{S}_2\text{-S}_3$ в молекуле с четырьмя атомами серы ослабевают по сравнению со связью $\text{S}_1\text{-S}_2$ на 62 кДж/моль. Ослабление $\text{S}_2\text{-S}_3$ и $\text{S}_3\text{-S}_4$ при присоединении S_5 на 64,4 и 46,8 кДж/моль по сравнению с $\text{S}_1\text{-S}_2$. В случае присоединения гексасерного радикала связи $\text{S}_2\text{-S}_3$, $\text{S}_3\text{-S}_4$ и $\text{S}_4\text{-S}_5$ ослабевают по сравнению со связью $\text{S}_1\text{-S}_2$ на 72,6, 57,8 и 60,8 кДж/моль соответственно. При взаимодействии семиатомного серного радикала с железом, яркого альтернирования связи S-S внутри серного цикла не наблюдается. Энергия на разрыв средних связей составляет около 100 кДж/моль.

Во всех случаях присоединения серного радикала от S_2 до S_7 к модифицированной поверхности диоксида кремния силикагеля крайние связи являются достаточно прочными и не уступают ближайшим к железу связям.

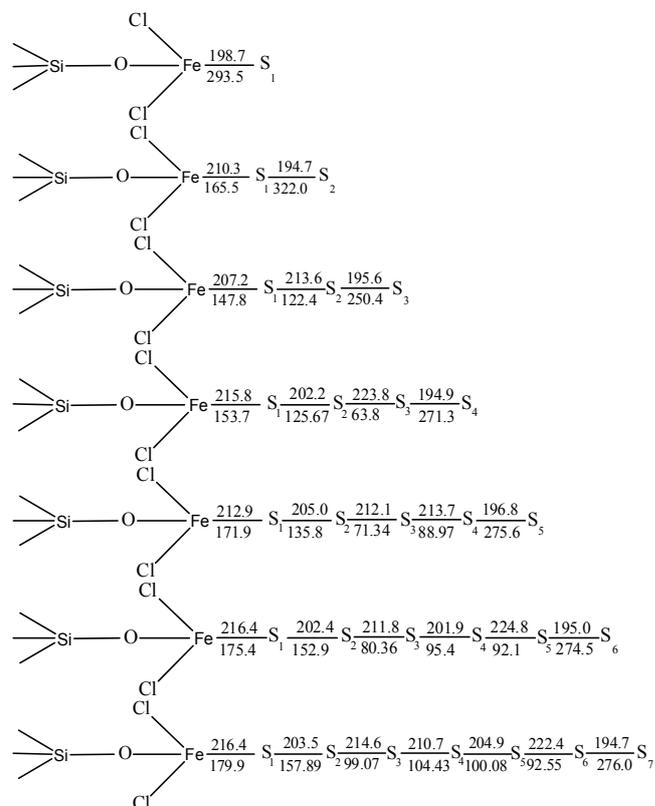


Рис. 1 - Присоединение бирадикальной серы S_1 – S_7 к модифицированной поверхности диоксида кремния

При закреплении длинных серных радикалов на железе, цепочка «скручивается» и перегруппировывается в структуру «короны», характерную для циклооктасеры S_8 – термодинамически стабильную молекулярную форму серы. Возможно, этим и объясняется стабильность комплекса, содержащего радикал S_7 , как наиболее близкого по строению к структуре «корона». По величине абсолютной энергии более выгодное присоединение циклических серных циклов S_6 и S_8 к поверхности модифицированного SiO_2 .

Исследование шивающей способность серы было проведено при объединении двух фрагментов сульфида полисиликата железа. При этом сульфидные комплексы рассматривались с мультиплетностью один (синглеты). Сравнивались длины и энергии связей внутри серных цепочек при различных механизмах шивки (рис. 2). При шивке двух фрагментов сульфида полисиликата железа серой S_2 связи внутри серной цепочки незначительно удлиняются и снижается прочность, ослабление наблюдается при всех механизмах шивки. А при шивке серой от S_4 до S_8 наблюдается упрочнение связей в серной цепи. Даже при нечетном числе атомов серы в цепочке связи S-S остаются прочными. При присоединении серы к модифицированной хлоридом железа поверхности диоксида кремния, отмечается

высокая прочность связи как внутри серной цепочки, так и связи Fe-S. Что свидетельствует о способности железа удерживать длинные серные цепочки без снижения прочности связи.

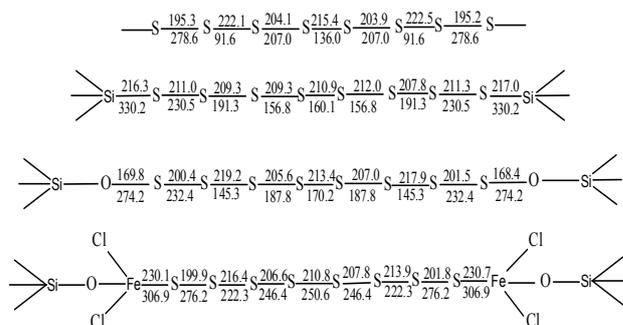
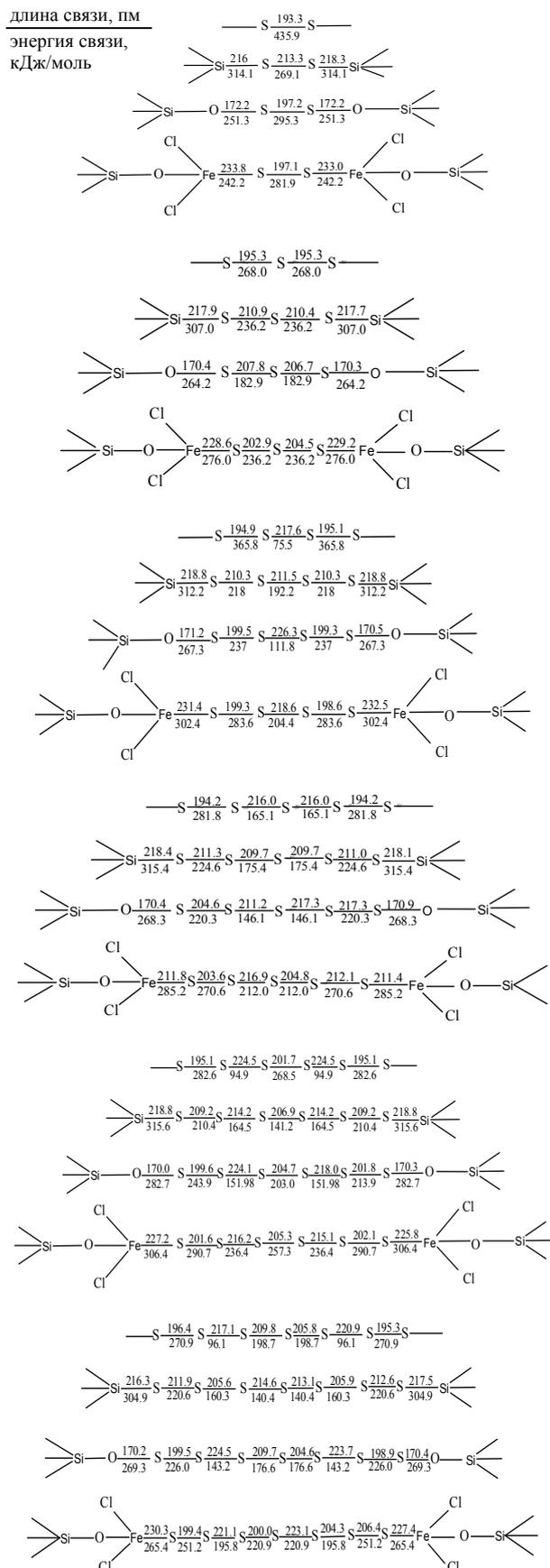
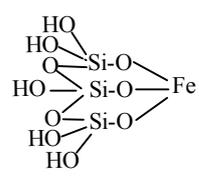


Рис. 2 - Длины и энергии связей в бирадикальной серной цепи, при шивке серной цепочки S_n (n=2-8) по атому кремния, по атому кислорода и по железу

Продуктом поверхностной реакции аморфного диоксида кремния с хлоридом железа (III) в зависимости от концентрации силанольных групп на поверхности, может выступать моно-, ди- и трихлоридная группа. Результаты физико-химических исследований модифицированного аморфного диоксида кремния показали закрепление хлорида железа на трех кремнекислородных тетраэдрах. Таким образом, в совокупности с известными литературными сведениями о структуре модифицированного аморфного SiO₂ различными хлоридами, в качестве модели полисиликата железа был выбран комплекс:



Три связи Fe-O в полисиликате железа формируются за счет замещения гидроксильных групп и выделения HCl. Результаты Мессбауэровской спектроскопии указывают на четырехкоординированное железо в продукте модифицированного силикагеля. Четвертая связь образуется, по всей видимости, за счет димеризации образующихся комплексов, а при введении модифицированного силикагеля в серный расплав – за счет образования связи Fe-S. При формировании биядерных комплексов снимается вопрос о мультиплетности, поскольку все димеры синглеты. В подтверждении вероятности образования биядерных комплексов указывает и склонность железа к димеризации. Например, доказано существование FeCl₃, Fe(NO)₂ в виде димера или дигидросомостиковые димеры ионы железа (III).

Рассмотрим структуры предполагаемых продуктов при закреплении хлористого железа на трех кремнекислородных тетраэдрах с образование монохлоридной группы и с последующим взаимодействием с серой с образованием сульфидных комплексов. Ввиду больших временных затрат на расчет данных комплексов, были просчитаны лишь некоторые структуры, содержащие S₁, S₂, S₄, S₆ и S₈.

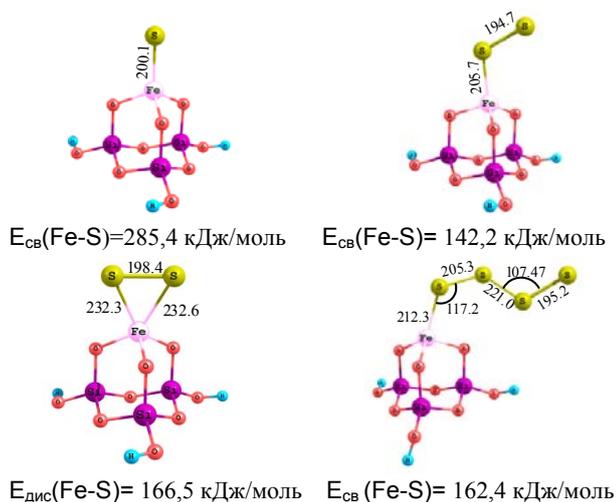


Рис. 3 - Продукты взаимодействия модифицированного диоксида кремния с серой S₁, S₂ и S₄

Как и в случае упрощенной модели (рис. 1) самая прочная Fe-S связь образована одним атомом серы. При закреплении двух атомов энергетически выгодна перегруппировка в пиритоподобный комплекс. Выигрыш в энергии при образовании пиритоподобной структуры, закрепленной на модифицированном диоксиде кремния, составляет 24,8 кДж/моль. При закреплении четырех атомов серы энергия связи Fe-S составляет 162,4 кДж/моль.

Связь внутри серного цикла S₂-S₃ несколько уменьшается, а энергия связи значительно снижается и составляет 71,3 кДж/моль относительно связи Fe-S.

Влияние хлорида железа на ослабление связей в цикле S₆ и S₈, а также сшивка двух силикагелевых кластеров проиллюстрировано на рис. 4.

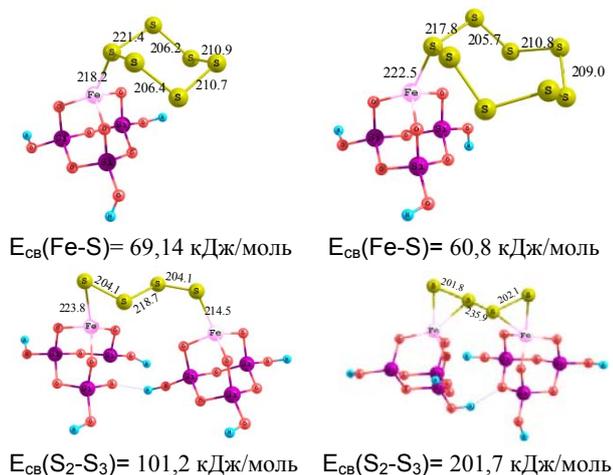


Рис. 4 - Продукты взаимодействия циклических молекул серы с модифицированным силикагелем и сшивка двух силикагелевых кластеров серой S₄

При закреплении цикло- S₆ и S₈ ближайшие к железу связи S-S удлиняются с 210,4 до 221,4 пм и 209,5 до 217,8 пм соответственно. Энергия связи Fe-S составляет 69,14 кДж/моль при закреплении циклогексасеры и 60,8 кДж/моль для октасеры. Значения длин связей, полученных для данных кластеров, близки к значениям, полученных для упрощенной модели на одном кремнекислородном тетраэдре (рис. 2). Связи Fe-S в кластерах несколько слабее нежели в упрощенной модели, по видимому, сказывается стерическое препятствие.

При сшивке двух силикагелевых кластеров серой S₄ образуется прочный комплекс: энергия связей Fe-S 155,1 кДж/моль, S₂-S₃ 101,2 кДж/моль – в случае формирования линейной серной цепочки. При перегруппировке в пиритоподобные комплексы на обоих кремнекислородных тетраэдрах центральная связь S₂-S₃ существенно упрочняется (201,7 кДж/моль), что указывает на хорошую сшивающую способность серы, аналогично сшивке в каучуках. Сульфид полисиликата железа с двумя пиритоподобными комплексами лежит энергетически ниже по сравнению с линейным строением серной цепочки между атомами железа на 166,09 кДж/моль, и, вероятно, при остывании сульфидного материала будет происходить его упрочнение за счет структурных изменений сульфида полисиликата железа.

При получении сульфидного материала сера способна образовывать поверхностный гидрофобный слой, защищая материал от разрушения в водной среде, и формировать плотный беспористый материал.

Литература

1. Использование методов, способов и практики утилизации серы в России: обзорная информация. – М.: Инфо-Майн, 2008. – 91 с.
2. Рынок серы в России: отраслевые обзоры / Электронная версия: www.akpr.ru/rep.php?id=1425.
3. Р.Т. Порфирьева, Дисс. докт. техн. наук, КГТУ, Казань, 2006. 259 с.
4. Л.Р. Бараева, А.А. Юсупова, Р.Т. Ахметова, А.М. Губайдуллина, Н.И. Наумкина, В.А. Гревцев, Р.А. Манапов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 20, 34-37 (2012).
5. Л.Р. Бараева, Р.Т. Ахметова, А.А. Юсупова, А.И. Хацринов, Э.В. Кузнецова, *Вестник Казанского технологического университета*, **20**, 8, 298-301 (2010).
6. Л.Р. Бараева. Автореф. Дисс. Канд. техн. наук, КНИТУ, Казань, 2013. 20 с.
7. В.А. Тертых, *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*. Наукова думка, Киев, 1991. 264 с.
8. Г.В. Лисичкин, *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. Химия, Москва, 1986. 248 с.
9. Р. Айлер, *Химия кремнезема: пер. с англ.* Т. 1-2. Мир, Москва, 1982. 1128 с.

© Л. Р. Бараева – ассис. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, baraeva.linara@yandex.ru; Р. Т. Ахметова – д.т.н., проф. той же кафедры; Г. И. Сабахова – асп. той же кафедры; А. И. Хацринов – д.т.н., проф., зав. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; А. А. Юсупова - к.т.н., доц., зав. каф. товарного консалтинга и экономики ГАОУ ВПО Набережночелнинского госуд. торгово-технологического ин-та.