

Введение Известно, что для получения высокопрочного материала необходимо обеспечить химическое взаимодействие компонентов. С этой точки зрения интерес представляет применение добавок, способных интенсифицировать химическое связывание составляющих материала. В технологии серосодержащих соединений и материалов, на наш взгляд, целесообразно применение в качестве активирующей добавки хлоридов d-элементов, являющихся электрофильными соединениями [1]. При взаимодействии с аморфным диоксидом они способны хемосорбироваться на поверхности, повышая число активных центров и, тем самым, активируя наполнитель [2]. В работе использовали серу, образующуюся в больших количествах на нефте- и газоперерабатывающих комплексах Татарстана и опоку Добринского месторождения, обладающую высокой удельной поверхностью и реакционной способностью за счет высокого содержания аморфного диоксида кремния. В модельных исследованиях в качестве аморфного диоксида кремния использовали силикагель марки КСКГ. Однако даже учитывая высокую реакционную способность наполнителя и способность серы при нагревании до 160–200 °С реагировать уже в виде бирадикалов Sn и самой являться инициатором радикальных превращений, этого оказывается недостаточным для химического связывания серы и силикагеля. Так в работе [3] доказано, что взаимодействие серы с силикагелем протекает через высокий энергетический барьер: энергия активации присоединения серы имеет значения от 67,32 кДж/моль до 267,06 кДж/моль, что свидетельствуют о затруднительном взаимодействии силикагеля с серой. Поэтому нами предпринята попытка ввести дополнительно в состав материалов модифицирующей добавки. В качестве такой добавки выбран хлорид железа, т.к. с одной стороны он является кислотой Льюиса и способен активировать серу за счет раскрытия устойчивой при обычных температурах циклической молекулы и перехода в реакционноспособные радикалы [4]. С другой стороны хлорид железа способен активировать аморфный диоксид кремния, закрепляясь на его поверхности и увеличивая число активных центров. Приготовление образцов осуществляли в две стадии: модифицирование диоксида кремния хлоридом железа и введение его в серный расплав. Экспериментальная часть Для получения сульфидов в качестве исходных реагентов использовали: сера – побочный продукт ОАО «Танеко» с содержанием основного вещества 99,98 % мас. (ГОСТ 127-93), хлорид железа шестиводный  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 4147-74), Опока Добринского месторождения, Саратовской области с содержанием аморфного  $\text{SiO}_2$  до 70%. Для проведения ИК-спектроскопических исследований использовали ИК–Фурье спектрометр Vector 22 фирмы Bruker (Германия) (4000–400 см<sup>-1</sup>), а также SPECORD 75 IR. Образцы готовились методом «прессованной таблетки» с KBr и суспензии в вазелиновом масле. Мессбауэровские спектры образцов получены на спектрометре с постоянным ускорением с источником МИКХ-3 (<sup>57</sup>Co в матрице

Cr). Калибровка производилась по спектру  $\alpha$ -Fe. Спектры образцов регистрировались при комнатной температуре. Исследования методом ЭПР проведены на радиоспектрометре РЭ-1306, на частоте 9370 МГц, при температуре 300 К. Дифференциально-термический анализ проведен на синхронном термоанализаторе STA 409 PC. Для этого предварительно измельченные и отквартованные образцы нагревали в платиновых тиглях до 600°C в аргоновой среде со скоростью нагрева 10 град/мин. Определение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов осуществлялось в соответствии с известными методиками и ГОСТами для силикатных бетонов. Результаты и их обсуждение

Для оценки вероятности химического взаимодействия компонентов в тройной системе «сера - хлорид железа - аморфный диоксид кремния» проведены физико-химические исследования. Одним из наиболее широко применяемых и информативных методов исследования поверхности диоксида кремния являются спектроскопические методы. Традиционными для исследования поверхностных состояний SiO<sub>2</sub> считаются область ниже 1200 см<sup>-1</sup>, в которой проявляются валентные и деформационные колебания скелета SiO<sub>2</sub> [5, 6] и интервал 3000-3750 см<sup>-1</sup> в котором группируются основные валентные колебания силанольных структур и адсорбированных молекул воды. Изменения, происходящие в ИК-спектрах гидроксильных групп при взаимодействии образца силикагеля с хлоридом железа, показаны на рис. 1. Рис. 1 - ИК - спектры исходного силикагеля (1) и обработанного хлоридом железа (III) при 200°C (2) Полоса 3663 см<sup>-1</sup>, соответствующая изолированным силанольным группам наблюдается в исходном силикагеле (рис.1, А 1) и исчезает из спектра при полном удалении хлористого водорода (рис.2, А 2). В области 3000 - 1750 см<sup>-1</sup> появление новых полос не выявлено. Этот факт исключает возможность возмущения силанольной группы вследствие слабого взаимодействия и подтверждает вступление функциональной силанольной группы в химическую реакцию:  $\equiv \text{Si-OH} + \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \equiv \text{Si-O-FeCl}_2 + \text{HCl}$  (1.1) Появившаяся в спектрах полоса 1556 см<sup>-1</sup> на образце силикагеля, обработанного хлоридом железа (рис.1, В 2) указывает на появление новых химических связей. При плотном контакте модифицированного силикагеля и серы при нагревании и последующем горячем прессовании между соприкасающимися телами возникают химические межатомные связи. Частицы металла в структуре подобного вещества с неметаллическими прослойками межатомными связями образуют мостики типа Me-S-Me или Me-O-Me, повышая тем самым прочность композиции. Очевидно, железо, имеющее вакантные d-орбитали, также способно образовывать аналогичные связи (Si-O-Fe, Si-O-Fe-S) в исследуемой системе. Проанализировать процессы, протекающие при обработке силикагеля хлористым железом и последующим нагреванием возможно с помощью термогравиметрических исследований. На рис.2 представлены результаты термогравиметрического анализа для исходного силикагеля и

механической смеси, содержащей силикагель и 5% хлорида железа (III). исходный силикагель модифицированный силикагель Рис. 2 - ТГ(ДТГ) и ДСК кривые исходного и модифицированного SiO<sub>2</sub> На термоаналитических кривых во всем температурном интервале наблюдается потеря массы. На ТГ исходного силикагеля наблюдаются два этапа потери массы. На первом этапе происходит удаление физически адсорбированной воды. Потеря массы исходного силикагеля в интервале температур 30-300°C составляет 0,68% масс. На втором этапе для чистого диоксида кремния при более высоких температурах (600°C) потеря массы составляет 1,78%. В данном случае происходит дегидроксилирование поверхности силикагеля с образованием силоксановых мостиков и сопровождающееся выделением воды. При нагревании механической смеси силикагеля с хлоридом железа (III) происходит более интенсивная потеря массы на первом этапе (2,60%) за счет выделения не только воды, но и дополнительно продукта взаимодействия FeCl<sub>3</sub> с диоксидом кремния - хлористого водорода. Наиболее интенсивная потеря массы для механической смеси происходит в пределах 100 - 200°C, именно в этом интервале активно протекает реакция хлорида железа с силанольными группами поверхности силикагеля. Дальнейшее нагревание модифицированного силикагеля приводит к дополнительной потере массы, общая потеря массы составляет 4,1% в интервале температур 30-600°C. При этом на кривой ДСК выше температуры 200°C нет ярко выраженных тепловых эффектов, что может свидетельствовать о прочном закреплении хлорида железа на поверхности силикагеля с образованием полисиликата железа - термостойкого комплекса. Были проведены также исследования проб порошка силикагеля методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Установлено, что модификация хлоридом железа приводит к увеличению содержания ПМЦ от 10 усл.ед. для исходного силикагеля до 31,5 усл.ед. в модифицированном силикагеле при g-факторе 4,2. Таким образом, обрабатывая силикагель хлоридом железа, мы его активируем. Для решения вопроса о кристаллохимическом состоянии атомов железа в образцах твердого продукта взаимодействия силикагеля с хлоридом железа (III) и продукта взаимодействия модифицированного силикагеля с серой применена Мессбауэровская спектроскопия на ядрах <sup>57</sup>Fe. Спектры представлены на рис. 3 и 4. Рис. 3 - Мессбауэровский спектр пропускания модифицированного силикагеля Рис. 4 - Мессбауэровский спектр пропускания продукта взаимодействия модифицированного силикагеля серой Мессбауэровские спектры образцов модифицированного силикагеля представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов, соответствующих двум химически неэквивалентным состояниям ионов Fe в образцах. Математической обработкой спектров с использованием программы UnivemMS (ИЯФ РГУ) получены мессбауэровские параметры дублетов, представленные в табл. 1. Ошибка определения параметров ± 0,01 мм/с и ±

0,2% в определении площади дублетов. Таблица 1 - Мессбауэровские параметры спектров Образец Компонент IS, мм/с QS, мм/с Г, мм/с S, % Модифици- рованный силикагель Дублет 1 0,38 0,95 Г1,2 = 0,34 74,7 Дублет 2 0,2 0,66 Г1,2 = 0,39 25,3 Модифици- рованный силикагель с серой Дублет 1 0,33 0,99 Г1,2 = 0,39 61,7 Дублет 2 0,22 0,44 Г1,2 = 0,34 38,3 В соответствии с классификацией значений измеренных сдвигов для ионов железа с различной конфигурацией ближайшего окружения, приводимой в работе [7], значения параметров Дублета 1 в обоих образцах находятся в области значений, характерных для октаэдрического кислородного окружения ионов Fe<sup>+3</sup> (высокоспиновое состояние), в котором атомы кислорода могут быть свободными атомами, атомами кислорода гидроксила или молекулы воды, т.е. полиэдра [Fe<sup>+3</sup> (O<sub>x</sub>, OН<sub>y</sub>, H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]. Поскольку значения изомерного сдвига для FeCl<sub>3</sub> лежат в той же области, возможно, что в координационный полиэдр входят и атомы Cl. Параметры Дублета 2 в спектрах обоих образцов в соответствии с данными работы [7] лежат в области значений, соответствующих четырехкоординированному полиэдру ионов Fe<sup>+3</sup>. Модификация образцов серой приводит к некоторому изменению параметров как изомерного сдвига, так и квадрупольного расщепления, вызванного, по-видимому, встраиванием ионов серы в координационные полиэдры. При этом параметры не выходят из области значений для соответствующих координационных полиэдров. Таким образом, исследования кристаллохимического состояния железа с использованием Мессбауэровской спектроскопии показали, что для 75% железа сохраняется координационное число 6, т.е. в составе твердого продукта взаимодействия силикагеля с хлоридом железа (III) железо предположительно находится либо в несвязанном состоянии, либо гидролизовано, 25% вводимого железа закрепляется на поверхности силикагеля при этом происходит снижение координационного числа Fe до четырех. Следовательно, реакция взаимодействия диоксида кремния с хлоридом железа (III) идет с образованием полисиликата железа, который далее взаимодействует с серой с образованием сульфида полисиликата железа. Реакции идут по схемам: Результаты исследований доказывают активацию аморфного диоксида кремния хлоридом железа с образованием полисиликата железа в результате их взаимодействия, и внедрение серы в кластеры полисиликата с образованием сульфида полисиликата железа. Следовательно, образцы с добавлением модифицирующей добавки будут более прочные за счет химического взаимодействия серы с железом, привитым на поверхности аморфного диоксида кремния. По результатам физико-механических исследований установлено, что оптимальным количеством модифицирующей добавки хлорида железа в системе «сера-опока-хлорид железа» является 1-2%. Образцы оптимального состава имели высокую прочность (70 МПа), низкое водопоглощение (менее 5%), устойчивы к перепадам температур (морозостойкость до 200 циклов) и действию

агрессивных сред (коэффициент устойчивости в агрессивных средах 0,96-0,97%). Для сравнения, образцы, не содержащие модифицированной добавки, имели прочность 45-50 МПа и высокое значение водопоглощения (до 13%). На основе результатов проведенных исследований разработана технология сульфидов из серных отходов нефтепереработки и природного аморфного диоксида кремния – опоки Добринского месторождения Саратовской области. Подобран оптимальный состав образцов: вяжущий компонент (сера) 50%, модифицированный наполнитель (опока) 50%. В состав наполнителя может также вводиться дополнительно песок. Технология сульфидов довольно простая: модифицирование наполнителя, смешение его с вяжущим компонентом и получение изделий путем прессования на гидравлическом прессе. Предлагаемая технология полностью обеспечена необходимыми природными и техногенными ресурсами. Наиболее рациональными областями применения полученных материалов являются: элементы дорог; коррозионостойкие элементы промышленных и сельскохозяйственных зданий; трубы, плиты пола, кирпич, футеровочные блоки, сливные лотки, коллекторные кольца, емкости и т.д.