

Л. Р. Бараева, А. А. Юсупова, А. Г. Шамов, Р. Т. Ахметова,
А. М. Губайдуллина, Н. И. Наумкина, В. А. Гревцев, Р. А. Манапов

ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВАТОРА ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА

Ключевые слова: сульфид, аморфный диоксид кремния, опока.

Разработана технология сульфидов на основе природного аморфного диоксида кремния – опоки Добринского месторождения и серы нефтегазового комплекса. В качестве активатора, обеспечивающего взаимодействие вяжущего с наполнителем предложено использовать электрофильный агент – хлорид железа, который абсорбируясь на поверхности диоксида кремния способен связать серу по донорно-акцепторному механизму. Химическое взаимодействие компонентов способствует получению однородного, плотного и прочного материала.

Keywords: sulfide, amorphous silicon dioxide, gaize.

The technology of sulfides on the basis of natural amorphous silicon dioxide – gaize of Dobrinsky and sulfur of oil and gas complex was developed. As an activator, providing interaction knitting with filler was proposed to use the electron-seeking agent – iron chloride which being absorbed on the surface of silicon dioxide is capable to link sulfur by donor-acceptor mechanism. The chemical interaction of components promotes to receive a homogeneous, dense and strong material.

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°C реагировать уже в виде бирадикалов S_n 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 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 4147-74), Опока Добринского месторождения, Саратовской области с содержанием аморфного SiO_2 до 70%.

Для проведения ИК-спектроскопических исследований использовали ИК-Фурье спектрометр Vector 22 фирмы Bruker (Германия) (4000–400 cm^{-1}), 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 (^{57}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_2 считаются область ниже 1200 см^{-1} , в которой проявляются валентные и деформационные колебания скелета SiO_2 [5, 6] и интервал $3000\text{--}3750 \text{ см}^{-1}$ 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.

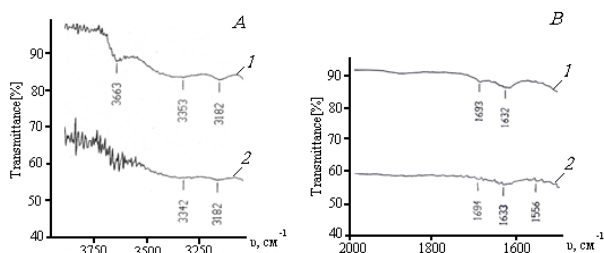
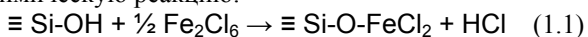


Рис. 1 - ИК – спектры исходного силикагеля (1) и обработанного хлоридом железа (III) при 200°C (2)

Полоса 3663 см^{-1} , соответствующая изолированным силанольным группам наблюдается в исходном силикагеле (рис.1, A 1) и исчезает из спектра при полном удалении хлористого водорода (рис.2, A 2). В области $3000 - 1750 \text{ см}^{-1}$ появление новых полос не выявлено. Этот факт исключает возможность возмущения силанольной группы вследствие слабого взаимодействия и подтверждает вступление функциональной силанольной группы в химическую реакцию:



Появившаяся в спектрах полоса 1556 см^{-1} на образце силикагеля, обработанного хлоридом железа (рис.1, B 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).

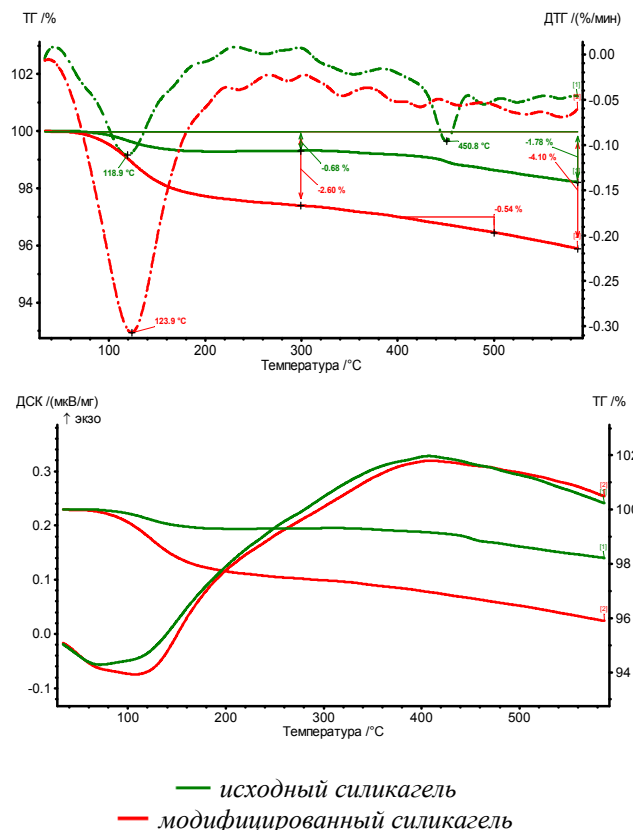


Рис. 2 - ТГ(ДТГ) и ДСК кривые исходного и модифицированного SiO_2

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 $30\text{--}300^\circ\text{C}$ 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 дегидроксигенирование 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_3 с диоксидом кремния – хлористого водорода. Наиболее интенсивная потеря массы для механической смеси происходит в пределах $100 - 200^\circ\text{C}$, 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 ^{57}Fe . Спектры представлены на рис. 3 и 4.

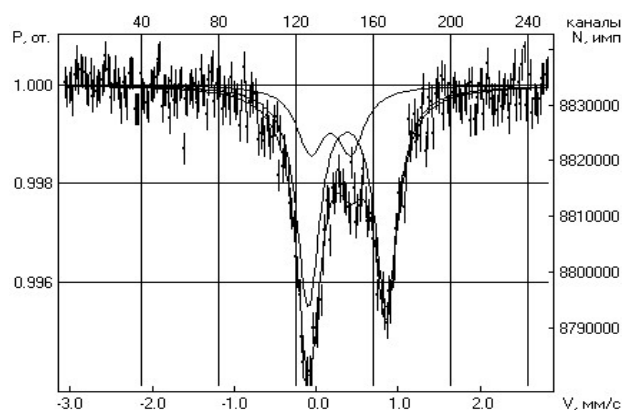


Рис. 3 - Мессбауэровский спектр пропускания модифицированного силикагеля

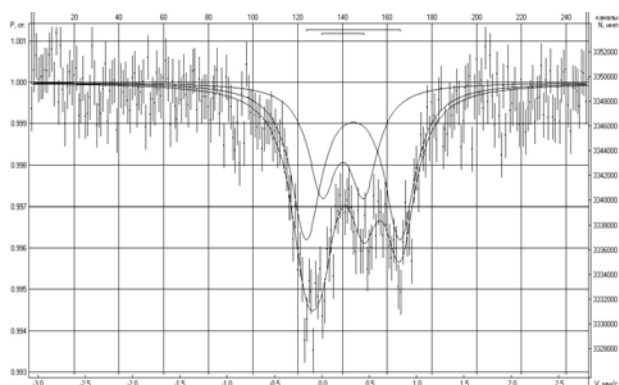


Рис. 4 - Мессбауэровский спектр пропускания продукта взаимодействия модифицированного силикагеля серой

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 $\pm 0,01$ мм/с и $\pm 0,2\%$ в определении площади дублетов.

Таблица 1 - Мессбауэровские параметры спектров

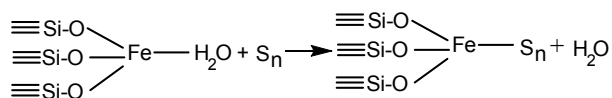
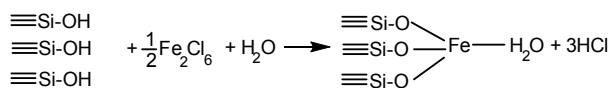
Образец	Компонент	IS, мм/с	QS, мм/с	Γ , мм/с	S, %
Модифицированный силикагель	Дублет 1	0,38	0,95	$\Gamma_{1,2} = 0,34$	74,7
	Дублет 2	0,2	0,66	$\Gamma_{1,2} = 0,39$	25,3
Модифицированный силикагель с серой	Дублет 1	0,33	0,99	$\Gamma_{1,2} = 0,39$	61,7
	Дублет 2	0,22	0,44	$\Gamma_{1,2} = 0,34$	38,3

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^{+3} (высокоспиновое состояние), в котором атомы кислорода могут быть свободными атомами, атомами кислорода гидроксила или молекулы воды, т.е. полиэдра $[\text{Fe}^{+3}(\text{O}_x, \text{OH}_y, \text{H}_2\text{O})_6]$. Поскольку значения изомерного сдвига для FeCl_3 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^{+3} .

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 гидролизировано, 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; коррозионностойкие элементы промышленных и сельскохозяйственных зданий; трубы, плиты пола, кирпич, футеровочные блоки, сливные лотки, коллекторные кольца, емкости и т.д.

Литература

1. М. Г. Воронков, Н. С. Вязанкин, Э. Н. Дерягин, *Реакции серы с органическими веществами*. Наука, Новосибирск, 1976. 368 с.
2. Бараева Л.Р., Туктарова Г.И., Ахметова Р.Т., Юсупова А.А., Юсупов Р.А., Ахметов Т.Г., *Вестник технологического университета*, 17, 61-63 (2011).
3. А. А. Юсупова. Дисс. канд. техн. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2004. 198 с.
4. Н. Л. Глинка, *Общая химия: учеб. пособие*. Интегралл-Пресс, Москва, 2008. 728 с.
5. Р. Айлер, *Химия кремнезёма, Т. 1-2*. Мир, Москва, 1982. 1128 с.
6. К. Накамото, *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991. 269 с.
7. Menil, F. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **46**, 7, 763-789 (1985).

© Л. Р. Бараева - асп. каф. ТНВиМ КНИТУ; А. А. Юсупова - к. т. н., доц., зав. каф. товарного консалтинга и экономики ГАОУ; А. Г. Шамов – нач. управления информационного обеспечения КНИТУ, shamov_ag@kstu.ru; Р. Т. Ахметова – д.т.н., проф. каф. ТНВиМ КНИТУ; А. М. Губайдуллина - к.т.н., руководитель аналитического испытательного центра ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»; Н. И. Наумкина – к. г-м. н. ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»; В. А. Гревцев - д. г-м. н. ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»; Р. А. Манапов – к. ф-м. н., старший научный сотрудник К(П)ФУ.