

А. А. Юсупова, Р. Т. Ахметова, А. Г. Шамов,
А. И. Хацринов, А. Ю. Ахметова

АКТИВИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФИДОВ

Ключевые слова: хлорид алюминия, хлорид железа, хлорид титана, диоксид кремния, сульфиды, квантово - химические расчеты.

Исследовано влияние электрофильных агентов в технологии неорганических сульфидов. Использование хлорида алюминия, хлорида железа и хлорида титана, позволяет активировать и кремнеземсодержащий материал, и серу, способствуя химическому взаимодействию компонентов и получению сульфидов и серных материалов на их основе с высокими физико-механическими свойствами.

Keywords: zinc chloride, aluminum chloride, ferric chloride, titanium chloride, silicon dioxide, quantum - chemical calculations, sulphides.

The influence of electrophilic agents in the technology of inorganic sulphides. The use of aluminum chloride, ferric chloride and titanium chloride, and allows you to activate silica comprising material, and sulfur, contributing to the chemical interaction of components and obtain sulfide and sulfur-based materials with high physical-mechanical properties.

Введение

Исследования в области химического модифицирования поверхности кремнезема хлоридами ряда элементов: $TiCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, актуальны для создания материалов с заданными характеристиками.

Одним из активно развивающихся подходов в области направленного регулирования свойств твердофазных материалов является химическое модифицирование их поверхности. Изучению процесса хемосорбции хлоридов на кремнеземе посвящены многочисленные исследования [1-5]. Хемосорбция хлоридов на кремнеземе протекает в широком интервале температур преимущественно по реакции электрофильного замещения протона в силанольных группах. В общем виде взаимодействие молекулярного хлорида с силанолами поверхности можно представить схемой:



В данной работе осуществлялась модификация поверхности силикагеля хлоридами железа, алюминия, титана, кремния и цинка. Процесс проводили при нагревании до $250^\circ C$ в течение одного часа для получения наполнителя с заданными свойствами. Такой модифицированный наполнитель служил составной частью сульфидных материалов.

Применение электрофильных активаторов приводит к изменению поверхностных свойств диоксида кремния. Модифицирование силикагеля хлоридами алюминия, титана, железа и цинка по результатам ЭПР анализа, а также Мессбауэровской спектроскопии приводит к увеличению числа активных центров.

Использование хлорида алюминия, хлорида железа, хлорида цинка и хлорида титана являющихся электрофильными агентами, позволяет активировать и кремнеземсодержащий материал, и серу, способствуя химическому взаимодействию компонентов и получению сульфидов кремния и серных материалов на их основе с высокими физико-механическими свойствами. Материалы оптималь-

ного состава отличаются низким водопоглощением, устойчивостью к действию агрессивных сред, и высокой плотностью.

Квантово - химические исследования в системе сера- диоксид кремния -хлориды металлов. Механизм взаимодействия компонентов в системе «кремнезем - хлориды элементов - сера» был исследован с применением квантово-химических расчетов.

Целью настоящего исследования являлось построение на основе минимального кластера $Si(OH)_4$ простейших моделей элементсодержащих групп, формирующихся на поверхности кремнезема при его обработке хлоридами элементов: $TiCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SiCl_4$, $ZnCl_2$ и последующем взаимодействии модифицированного кремнезема с серой. Процесс хемосорбции хлоридов на поверхности силикагеля и их роль в активации серы и образовании прочного твердофазного материала моделировался квантово-химическими методами.

Помимо выбора кластерной модели активных центров кремнезема определялся также задаваемый базис и уровень теории расчетов, что обусловлено особенностями электронного строения железа, алюминия, цинка и титана.

Рассчитаны процессы присоединения синглетной и триплетной молекулы S_2 к модельным фрагментам модифицированного кремнезема.

Как видно из таблицы 1, внедрение двухатомной серы ($M=1$) по кислороду и по кремнию энергетически наиболее выгодно. Энергетический барьер в 134 – 148 кДж/мол. Таким образом, прочность композиции достигается за счет реакций внедрения по кислороду и кремнию.

Присоединение двухатомной серы к модифицированной хлоридом алюминия поверхности силикагеля идет экзотермически (табл) и безактивационно. Как видно из таблицы термодинамически устойчивой является реакция присоединения триплетной серы. Аналогично, присоединение синглетной серы к хлориду титана происходит практически безактивационно (энергия активации составила

11,03 кДж/моль) Энергия активации присоединения серы к хлориду железа составляет 42,97кДж/моль. Данный энергетический барьер легко преодолевается в температурных условиях синтеза.

Таблица 1 - Энергетическая оценка присоединения серы по различным механизмам

| Механизм присоединения серы | Двухатомная сера | | | |
|------------------------------|---------------------------------|---------|----------------------|---------|
| | $\Delta H_{(298K)}$ кДж/моль | | $E_{акт}$, кДж/моль | |
| | M=1 | M=3 | M=1 | M=3 |
| Внедрение по атому кислорода | 8,36 | 149,06 | 133,76 | 166,91 |
| Замещение ОН-группы | 24,46 | 261,33* | 147,55 | 267,06* |
| Присоединение к алюминию | -86,9 | -8,03 | Нет | Нет |
| Присоединение к титану | 89,75 | 128,26 | 11,03 | 166,84 |
| Присоединение к железу | -24,2 | | 42,9 | |

*Реакция внедрения по атому кремния.

Присоединения серы к модифицированному хлоридами железа, титана и алюминия силикагелю происходит по донорно-акцепторному механизму за счет вакантных d-орбиталей системы силикагель хлориды элементов и неподеленных электронных пар серного бирадикала.

Связь X-S (X=Fe, Al, Ti, Zn), образованная одним атомом серы, является наиболее прочной. Далее с увеличением атомов серы в цепи энергия снижается. Расчетами показано, что закрепление атомов серы на поверхности кремнезема происходит через активные центры металла, при этом металл может повышать свое координационное число.

Отмечено, что при присоединении серы к модифицированной хлоридом железа поверхности силикагеля, отмечается высокая прочность связи как внутри серной цепочки, так и связи Fe-S. Что свидетельствует о способности железа, в отличие от алюминия и титана, удерживать длинные серные цепочки без снижения прочности связи.

Также рассмотрена возможность сшивки двух кремнекислородных тетраэдров. Расчетами показана термодинамическая устойчивость получаемых соединений.

Рассчитаны геометрии возможных продуктов взаимодействия, энергии и длины связи X-S_n, где X=Fe, Al, Ti, Zn. Наиболее прочными являются молекулы с короткими цепочками атомов серы. В сульфидных цепочках с числом атомов серы более четырех наблюдается «альтернирование» т. е. образование дисульфидных фрагментов и ослабевание прочности связи в цепи.

Хлориды алюминия цинка и титана способствуют снижению энергии разрыва серного кольца S₈. Таким образом, мы можем утверждать, что хлориды алюминия и титана способствуют дестабилизации циклов и активирует их разрыв. Но в случае присоединении серных циклов S₈ к поверхности диоксида кремния модифицированной хлоридом железа, прочность связи остается высокой и не уступает прочности свободных серных циклов. Следовательно, в присутствии хлорида железа не происходит ослабления серных циклов.

Результаты квантово-химических исследований были подтверждены исследования физико-механических свойств полученных материалов, а также методами физико-химического анализа (ИК-спектроскопия, термогравиметрия, рентгенография, метод электронного парамагнитного резонанса и петрографии).

Основные результаты и выводы

1. Активирующая добавка хлоридов железа, алюминия, титана, цинка выступает не только в роли модификатора поверхности силикагеля, но и в роли катализатора серы.

2. Модификация хлоридами алюминия и титана способствует увеличению активных центров поверхности силикагеля и раскрытию серных колец. Созданию плотной и прочной структуры обусловлено образованием устойчивых коротких связей S-S по кислороду и кремнию при длительном разогреве и перемешивании.

3. Хлорид железа способствует активации серы и образованию полисульфидных цепей с прочными связями, что способствует образованию поверхности гидрофобного слоя, защищающего материал от разрушений в водной среде и формированию плотного беспористого материала. Данная особенность, на наш взгляд, обусловлена особенностями электронного строения железа.

4. Химическое взаимодействие серы с поверхностью кремнезема по атому кислорода и кремния ведет к созданию монолитного материала обладающего высокой плотностью, прочностью, и устойчивостью к агрессивным средам.

Литература

- 1 А.А. Малыгин, Соровский образовательный журнал, №7, с.58-64. (1998)
- 2 Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1996. 256 с.
- 3 Лайков Д.Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач.: Дис. канд. физ.-мат. наук. Москва. – 2000. – 102 с.
- 4 Малоотходные технологии переработки серы в сульфиды и полисульфиды /Ахметов Т.Г., Хацринов А.И., Порфирьева Р.Г., Юсупова А.А. Казань: Изд-во КГТУ, 2007.140 с.

© А. А. Юсупова – канд. техн. наук, доц., зав. каф. Набережночелнинского госуд. торгово -технологического ин-та; Р. Т. Ахметова –д-р. тех наук, проф. каф технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; А. Г. Шамов – нач. управления информационного обеспечения КНИТУ, shag51@live.ru; А. И. Хацринов – д-р тех наук, проф., зав. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; А. Ю. Ахметова - студ. КНИТУ.