

Г. И. Сабахова, Р. Т. Ахметова, Л. Р. Бараева,
А. И. Туктарова, А. И. Лин, А. Ю. Ахметова

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА ЦИНКА НА СШИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СЕРЫ ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФИДА СИЛИКАТА ЦИНКА

Ключевые слова: сульфидный материал, хлорид цинка, квантово - химические расчеты, сшивающая способность серных цепочек.

С использованием современных теоретических квантово-химических расчетов исследовано влияние активатора хлорида цинка на сшивающую способность серных цепочек, а также изучен механизм образования сульфидов и оценена их стабильность. Экспериментально доказано, что использование активатора способствует получению сульфидного материала с высокими эксплуатационными характеристиками.

Keywords: sulfide material, zinc chloride, quantum-chemical calculations, sewing ability of sulfur chains.

The influence of zinc chloride as activator to sewing ability of sulfur chains has been researched, the mechanism of sulfide forming has been studied and their stability has been estimated due to use of modern theoretic quantum-chemical calculations. It has been experimentally proved, that activator using promotes forming of sulfide material with high operational characteristics.

Введение

До середины 50-х годов прошлого столетия основное количество серы добывалось как полезное ископаемое в виде самородной серы. Ныне и в мире, и в России сложилась ситуация, при которой объемы производства серы значительно перекрывают ее потребление.

Основными производителями газовой серы в России являются Астраханский и Оренбургский газоперерабатывающие заводы. В гранулированном виде серу получают как побочный продукт на Нижнекамском нефтеперерабатывающем заводе, а в комовом виде на Миннибаевском ГПЗ. В текущем году прогнозируется, что суммарный объем серы, производимый этими предприятиями, составит более 5 млн. т. Нефтеперерабатывающие заводы, по разным оценкам, в настоящее время производят от 1 до 1,4 млн. т газовой серы в год. Выделение серы на металлургических предприятиях связано, в первую очередь, с решением экологических проблем. В России ежегодно вырабатывается около 7 млн. т. серы, из них расходуются на производство важных областей применения 4 млн. т. и перепроизводство невостребованной серы составляет 3 млн.т. в год.

До 2001 г. вся произведенная сера в России находила сбыт за счет поставок на рынки в дальние зарубежья. В 2015-2016 годах с вводом крупных объемов серы в нескольких арабских государствах (Катар, ОАЭ), перепроизводство серы вырастет почти на 8 млн. тонн. Это может отразиться на вытеснении «российской серы» из североафриканских стран и, как результат, на складах многих НПЗ и ГПЗ будут расти запасы невостребованной серы [1].

Поэтому расширение областей применения серы является актуальной задачей, как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Одним из вариантов утилизации серы является использование ее в таком крупнотоннажном направлении, как изготовление серосодержащих материалов, обладающих

высокими эксплуатационными характеристиками, пропитка готовых изделий в расплаве серы с целью улучшения показателей материала, а так же в других конструкциях и сооружениях.

На протяжении долго времени за рубежом значительное внимание уделялось производству и применению композиций на основе серного вяжущего. Имеется огромный опыт в Канаде и в США, однако в России существуют сдерживающие факторы широкого промышленного производства серосодержащего материала с точки зрения не изученности влияния добавок на серный компонент, которые придают материалу ценные свойства.

Высокие эксплуатационные характеристики формируются за счет прочной сшивки серных цепей под воздействием электрофильного агента- хлорида цинка. В литературе сведения об использовании хлорида цинка в технологиях сульфидов отсутствуют. По этой причине исследования влияния хлорида цинка на сшивающую способность серных цепочек при синтезе сульфидных материалов обретает огромный интерес.

Квантово-химические расчеты программой Priroda 6

Нами были смоделированы предполагаемые продукты, образующиеся в системе сера-хлорид цинка- диоксид кремния с использованием современной квантово-химической программы Priroda 6.

Кроме того также изучались механизмы образования сульфидов и оценивалась их термическая стабильность. Сравнение геометрии и энергетических параметров возможных продуктов оценивали по длине и энергии самой слабой связи внутри серной цепочки.

Активатор - хлорид цинка, являясь электрофильным агентом, способствовал активации как серного, так и силикатного компонентов, что было подробно изложено в ранних работах [2, 5, 6].

По результатам реологических исследований системы «сера-хлорид цинка», активатор способствует образованию огромного числа реакционноспособных радикалов и как показали исследования рентгенфлуоресцентного анализа, кроме сульфидов цинка и продуктов его окисления в системе образуется некоторое количество циклосеры S_{12} , что говорит о способности $ZnCl_2$ образовывать полимерные цепочки из огромного числа реакционноспособных радикалов серы.

На примере гексасеры рассмотрим возможные варианты сшивающей способности серных цепочек с поверхностью диоксида кремния. На рис. 1 представлены структуры предполагаемых продуктов для разных механизмов.

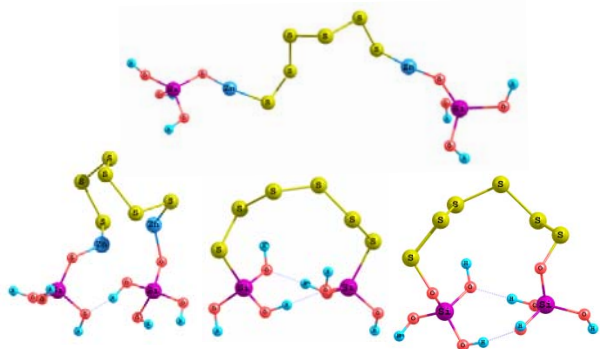


Рис. 1 - Структуры возможных продуктов реакций: по атому цинка, кремния и кислороду

Необходимо отметить, что структура с активатором хлорида цинка имеет две разновидности. Первая структура имеет линейный вид, где кремнекислородные тетраэдры направлены в разные стороны. Ко второму виду относятся структуры, в которых сера закрепляется на поверхности в виде глобулы. При этом кремнекислородные тетраэдры сближаются, и связи внутри серной цепи упрочняются. Подобные скрученные структуры отмечаются для комплексов с пятью и более атомами серы в цепи. Также нами были рассчитаны варианты предполагаемых продуктов полученных путем замещения гидроксильной группы и присоединения серы непосредственно к атому кремния или внедрения ее по атому кислорода.

Замещение гидроксильной группы требует больших энергетических затрат и маловероятно в условиях синтеза. Энергетически выгоднее будет происходить внедрение серы по атому кислорода, т.к. закрепление ее по атому цинка идет легче по сравнению с двумя другими механизмами и протекает достаточно легко.

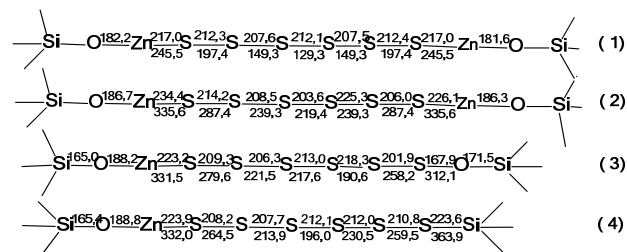
Для выявления закономерности сшивающей способности были рассчитаны возможные варианты продуктов с различным числом атомов серы в цепи от 2 до 8.

При сшивке модифицированной поверхности диоксида кремния с S_2 и S_3 наблюдалось ослабление внутренних связей S-S по сравнению со сшивающей способностью самой

серной цепи. С увеличением серы в цепи от четырех до восьми наблюдалось упрочнение слабой связи S-S и их стабилизация. С использованием активатора хлорида цинка сшивающая способность серы оставалась относительно прочной до S_4 . С последующим ростом числа атомов серы в цепи связь S-S ослабевает, что указывает на способность хлорида цинка разрыхлять серные цепочки, с последующим его разрывом. При этом образуются реакционноспособные короткие цепи, что было доказано нами при исследовании реологических свойств [2].

Таким образом, по результатам расчетов установлено, что присоединение серных радикалов к модифицированной поверхности образуют прочные связи в структурах до четырех атомов серы в цепи. С увеличением атомов серы более четырех наблюдается альтернирование, в результате чего формируются дисульфидные «фрагменты» с более прочными и короткими связями, которые при определенных условиях могут разорваться с образованием коротких связей. А применение механизма реорганизации (перемешивания) будет способствовать получению плотной структуры за счет отщепления дисульфидных «фрагментов» и формирования более плотной сшивки.

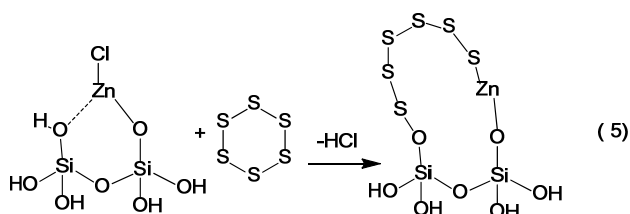
Поскольку количество добавки хлорида цинка варьировалось от 1 до 10%, мы предположили, что в нашей системе будут присутствовать и смежные варианты сшивки с большим числом атомов серы в цепи. Рассмотрим эти варианты присоединения на примере гексасеры.



Представленные на схеме возможные сшивки шестиатомной серы с использованием хлорида цинка показывают длины и энергии связей, где 1- линейная сшивка, 2- скрученная сшивка, 3- сшивка, в которой один конец серной цепи закрепляется по атому кислорода к поверхности, 4- сшивка, с закреплением по атому кремния.

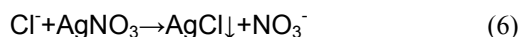
В структурах 2, 3, 4, наблюдается упрочнение энергии связи, внутри серной цепочки, по сравнению с первой линейной структурой. Таким образом, образующиеся комплексы имеют высокие энергии связей внутри серной цепи порядка 190-287 кДж/моль, что указывает на прочность и термодинамическую устойчивость структур, которые могут быть названы сульфидом силиката цинка (ССЦ). [3]

Получение ССЦ в системе «сера-хлорид цинка- диоксид кремния» представлено ниже на примере гексасеры:



Конечный продукт не является единственно возможной структурой. Подобные структуры возможны как с меньшим, так и с большим количеством серы в цепи. Связь S-O в продукте образуется в результате удаления хлороводорода. Известно, [4] что она имеет следующие соотношения компонентов связи: $S_{\text{к}}=67,7\%$; $S_{\text{м}}=19,58\%$; $S_{\text{и}}=12,7\%$, что говорит о преобладании ковалентной связи и ее прочности.

Для подтверждения механизма реакции в тройной системе и выявления возможности выделения газообразного хлороводорода нами был изучен состав газовой фазы. Для этого была собрана установка, где отходящий газ из реактора поступал в приемник с поглотительной жидкостью, а затем направлялся на анализ хлорид-ионов. Осаждение хлорид-иона проводили нитратом серебра по реакции:



Образовавшаяся взвесь хлорида серебра растворялась при добавлении 10% раствора аммиака, что доказывает присутствие хлороводорода в анализируемом растворе. Поглотительный раствор проверялся также на присутствие сульфат-ионов осаждением 10% раствора хлорида бария. Поскольку при обработке BaCl_2 появление осадка не наблюдалось, можно утверждать правильность нашего предположения о выделении хлороводорода при смешении всех трех компонентов.

Таким образом, влияние хлорида цинка на сшивающую способность серных радикалов способствует упрочнению связей S-S в продукте. Полученные сульфиды силиката цинка имеют высокие энергии связи Zn-S (200-270 кДж/моль) и представляют собой термодинамически устойчивые соединения.

Экспериментальная часть

Для экспериментального подтверждения полученных данных нами были изготовлены образцы сульфидов и материалов на их основе, а также проведены испытания на некоторые эксплуатационные свойства: прочность, водопоглощение, плотность, морозостойкость, и стойкость к агрессивным средам.

В качестве аморфного диоксида кремния для получения образцов нами было использовано природное сырье опока Добринского месторождения содержащая до 70% аморфного SiO_2 . Мы предположили, что обработка породы хлоридом цинка и дальнейшее ее совмещение с серным расплавом приведет к химическому взаимодействию компонентов в системе, а также к

получению сульфидного материала с высокими прочностными и эксплуатационными свойствами.

Рассмотрим более подробно состав серного и силикатного компонентов соотношения 1:1, который превосходит соотношение 1,5:1 по ряду показателей

Обратимся к рис. 2, на котором представлено влияние добавки на прочностные характеристики для соотношения серного и силикатного компонентов 1:1, с различным соотношением силикатной составляющей: породы и песка и добавки хлорида цинка.

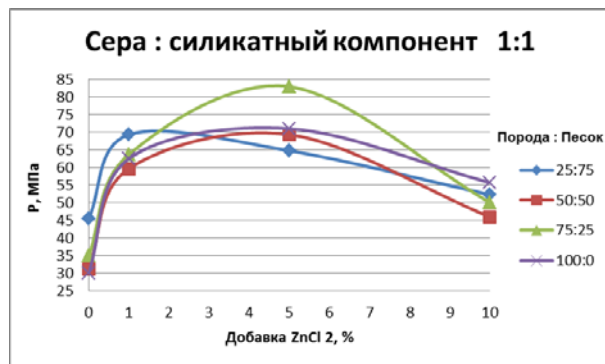


Рис. 2 - Прочность на сжатие образцов полученных с соотношением серного и силикатного компонентов равные 1:1

Увеличение содержания хлорида цинка от 1% до 5% способствует повышению прочности образцов, а рост с 5% до 10% приводит к ее незначительному уменьшению. При избытке хлорида цинка (10%) показатели водопоглощения сводятся к нулю, а прочность снижается до 55 МПа. Это может быть связано с разрыхлением самой структуры ССЦ при больших количествах рыхлого хлорида цинка.

Оптимальным количеством добавки для этого соотношения является содержание активатора от 1 - 5%. Кривые прочности образцов данных составов с различным соотношением силикатной части повторяют друг друга. Средняя прочность образцов оптимального состава лежит в пределах 62,5-83 МПа. Из четырех составов максимальную прочность имеют образцы с соотношениями: 25% породы и 75% песка; 75% породы и 25% песка.

Для системы – «сера: силикатный компонент, которая состоит из аморфной части и кварцевого песка», силикатная составляющая вносит двойной вклад. С одной стороны аморфный диоксид кремния обеспечивает химическое взаимодействие компонентов системы, придавая образцам высокую прочность. С другой стороны кварцевый песок в системе уменьшает водопоглощение образцов [5].

Для образцов, содержащих от 25 до 50% аморфного диоксида кремния, как видно из графиков, количество породы достаточно для химического связывания компонентов, придавая образцу высокие прочностные характеристики и низкие показатели водопоглощения.

При увеличении аморфной части до 100% активирующей добавки становится недостаточно для должного связывания всей системы, на что указывает высокие показатели водопоглощения 12%.

По комплексу эксплуатационных свойств полученных сульфидных материалов на основе ССЦ оптимальным составом является соотношение сера: порода 1:1, соотношение силикатной составляющей (от 25% до 75 % аморфного диоксида кремния и от 75 % до 25 % кварцевого песка) количество добавки $ZnCl_2$ от 1 до 5 %.

Для образцов данного состава были проведены испытания на устойчивость к агрессивным средам и морозостойкость. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Механические и эксплуатационные характеристики сульфида силиката цинка и материала на его основе (соотношение серного и силикатного компонентов 1:1) для опки Добринского месторождения

Добавка $ZnCl_2$, % масс.	Соотношение силикатной части: порода: песок, % масс.	Плотность образцов, г/см ³	Морозостойкость, кол-во циклов	Водопоглощение, % масс.	Прочность на сжатие, МПа	Коэффициент стойкости к агрессивным средам				
						5% HCl	5% H_2SO_4	5% $CaCl_2$	5% NaCl	5% $MgSO_4$
1	25:75	2,53	240	3,92	70	0,977	0,983	0,970	0,978	0,967
5	50:50	2,46	235	4,05	70	0,948	0,956	0,950	0,957	0,954
5	75:25	2,23	190	7,83	83	0,937	0,941	0,935	0,950	0,943

Из представленных данных видно, что все образцы обладают высокими прочностными свойствами, низким водопоглощением, а также высокими показателями морозостойкости и устойчивости к агрессивным средам. По комплексу свойств оптимальным составом является образец с соотношением вяжущего к силикатной части 1:1 и состава силикатной составляющей 25 % породы и 75 % песка с количеством добавки 1 %.

Выбор сред проводился исходя из предполагаемых областей применения этих сульфидных материалов: в цехах по производству кислот, минеральных удобрений, солей, в виде тротуарной плитки, брусчатки, фундаментных блоков, производственных полов и т.д.

Литература

- 1 В. Лебедев, Эксперт, №27, 761 (2011);
- 2 Г.И. Сабахова, Р.Т. Ахметова, А.А. Юсупова, Л.Р. Бараева, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 10, 48-50 (2013);
- 3 Г.И. Туктарова, А.А. Юсупова, Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Н.И. Наумкина, А.М. Губайдуллина, А.И. Лин, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 20, 43-46 (2012);
- 4 О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, А.Е. Бунтин, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 2, 10-15 (2013);
- 5 Г.И. Сабахова, *Фундаментальные исследования*, **5**, 6, 1137-1140 (2013);
- 6 А.А. Yusupova, G.I. Tuktarova, P.T. Akhmetova, A.G. Shamov, V. A. Pervushin, A.T. Akhmetova, *Materials of 20 th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA*, (2012).

© Г. И. Сабахова – асс. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, sabahova.guzel@yandex.ru; Р. Т. Ахметова - док. тех наук, проф. той же кафедры, rachel13@list.ru; Л. Р. Бараева - ассистент той же кафедры baraeva.linara@yandex.ru; А. И. Туктарова – студ. той же кафедры; А. И. Лин – студ. же кафедры; А. Ю. Ахметова – студ. той же кафедры.