

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 истощённую 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 жёсткими 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: $\equiv\text{Si-OH} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \equiv\text{Si-O-FeCl}_2 + \text{HCl} \uparrow$ (1) $\text{S}_8 + \text{FeCl}_3 \rightarrow \bullet\text{S-Sn-S}\bullet + \text{FeCl}_3$ (2) 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_x-Sm. 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 серы 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 SiO₂ использовалось кластерное приближение. Структуру приповерхностной области, по мнению многих авторов, можно уподоблять кристаллографическим сечениям β-кристобалита [7-9]. Такой метод позволяет учесть не только природу групп Si-OH, но и реально существующие связи Si-O-Si. Кластер (OH)₄-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:

(3) 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 S1 до S4 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 S2-S3 в молекуле с четырьмя атомами серы ослабевают по сравнению со связью S1-S2 на 62 кДж/моль. Ослабление S2-S3 и S3-S4 при присоединении S5 на 64,4 и 46,8 кДж/моль по сравнению с S1-S2. В случае присоединения гексасерного радикала связи S2-S3, S3-S4 и S4-S5 ослабевают по сравнению со связью S1-S2 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 S2 до S7 к модифицированной поверхности диоксида кремния силикагеля крайние связи являются достаточно прочными и не уступают ближайшим к железу связям. Рис. 1 - Присоединение бирадикальной серы S1 – S7 к модифицированной поверхности диоксида кремния. При закреплении длинных серных радикалов на железе, цепочка «скручивается» и перегруппировывается в структуру «короны», характерную для циклооктасеры S8 – термодинамически стабильную молекулярную форму серы. Возможно, этим и объясняется стабильность комплекса, содержащего радикал S7, как наиболее близкого по строению к структуре «корона». По величине абсолютной энергии более выгодное присоединение циклических серных циклов S6 и S8 к поверхности модифицированного SiO₂. Исследование сшивающей способности 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 сшивки (рис. 2). При сшивке двух фрагментов сульфида полисиликата железа серой S2 связи внутри серной цепочки незначительно удлиняются и снижается прочность, ослабление наблюдается при всех механизмах сшивки. А при сшивке серой от S4 до S8 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. длина связи, пм энергия связи, кДж/моль Рис. 2 - Длины и энергии связей в бирадикальной серной цепи, при сшивке 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 FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}$ в виде димера или дигидроксомостиковые 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. $E_{\text{св}}(\text{Fe-S})=285,4$ кДж/моль $E_{\text{св}}(\text{Fe-S})=142,2$ кДж/моль $E_{\text{дис}}(\text{Fe-S})=166,5$ кДж/моль $E_{\text{св}}(\text{Fe-S})=162,4$ кДж/моль 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. $E_{\text{св}}(\text{Fe-S})=69,14$ кДж/моль $E_{\text{св}}(\text{Fe-S})=60,8$ кДж/моль $E_{\text{св}}(\text{S2-S3})=101,2$ кДж/моль $E_{\text{св}}(\text{S2-S3})=201,7$ кДж/моль 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.