

Введение В настоящее время актуальной экологической и технико-экономической проблемой в ряде регионов России и за рубежом является утилизация серы, образующейся как отход переработки нефти и газа. Потребности химической промышленности и других традиционных потребителей серы и сульфидов полностью удовлетворены. Именно поэтому остро стоит вопрос о расширении путей их использования в новых материалоемких отраслях и технологиях. Одним из вариантов расширения областей применения сульфидов является получение сульфидных материалов широкого назначения. Современные материалы на основе серы предполагают только механическое смешение компонентов, а химическое связывание компонентов с образованием сульфидов благоприятно скажется на прочностных характеристиках материала за счет перевода элементной серы в связанное состояние и снизит токсичность производства. Эти материалы обладают рядом преимуществ в том числе: быстрый набор прочности, способность отверждаться при отрицательной температуре и под водой, свойство повторного использования при нагреве, низкая стоимость, водонепроницаемость, атмосферо- и морозостойкость, химическая стойкость, низкие тепло- и электропроводность и при соответствующем технико-экономическом обосновании могут найти применение в различных конструкциях и сооружениях. Расширение применения серы во многом способствует решению экологической проблемы утилизации отходов промышленности, с одной стороны, и значительно удешевляет процесс получения стойких и долговечных материалов. Все известные технологии сульфидов основаны на предварительном плавлении инертной в обычных условиях серы с образованием активных бирадикалов $\cdot Sn \cdot$. Однако, помимо термической активации можно было бы использовать другие способы, например раскрытия серного кольца под действием электрофильных активаторов, к которым относятся хлориды железа, алюминия, титана, кремния и цинка. Использование электрофильных агентов, на наш взгляд, позволило бы интенсифицировать процесс получения неорганических сульфидов и композиционных материалов на их основе. Кроме того, указанные хлориды оказывают влияние и на наполнитель, изменяя его поверхностные свойства, и обеспечивая химическое взаимодействие компонентов с получением сульфидов. Переработка серного сырья через промежуточную стадию получения сульфидов снизит токсичность производства и будет способствовать увеличению прочности синтезируемых материалов. Химическое взаимодействие между компонентами обеспечит хорошее сцепление между матрицей и наполнителем, предотвратит расслоение вяжущего. Создание и исследование структурно-организованных поверхностных наносистем, включающих кластер твердого тела и ковалентно связанную с ним молекулярную структуру, открывает новые возможности в создании высокоэффективных веществ и материалов на их основе с заданными свойствами. Сочетание экспериментальных исследований с применением

модельных подходов, в частности квантово-химических, перспективно для более глубокого понимания структуры и свойств образованных веществ, механизмов химических процессов, интерпретации экспериментальных данных, прогнозирования свойств материалов полученных на их основе. Исследования в системе сера- диоксид кремния –хлориды металлов Расчет механизма гидролиза хлоридов алюминия, цинка титана и железа, выполненный методом DFT PBE в базисе L11 по программе Priroda, показал, что он начинается с безактивационного образования аква-комплексов а отщепление HCl происходит внутри аква-комплекса как отдельная стадия, причем энергия активации процесса оказывается значительно ниже, чем отщепления HCl от аква-комплекса. Рассчитанный процесс является моделью механизма модификации кремнеземсодержащих соединений. Полученные расчетные данные могут представлять интерес для прогнозирования химических превращений при синтезе неорганических сульфидов и многокомпонентных систем в процессе взаимодействия силанольных групп поверхности кремнезема со смесью хлоридов металлов алюминия железа , титана и цинка Кремнезем, благодаря существенной доле ковалентности химических связей и локальному характеру межатомных взаимодействий является удобным объектом для построения кластерных моделей [1]. Предварительное просушивание кремнеземсодержащего сырья, позволяло удалить физически связанную воду, обеспечивая максимально возможную концентрацию ОН-групп, при этом большее количество протонов силанольных групп поверхности наполнителя готовы вступить во взаимодействие с хлоридами цинка, алюминия, титана и железа. Химическое модифицирование приводит к направленному изменению химических свойств поверхности силикагеля. Молекулярная сорбция хлоридов алюминия, титана и железа, обладающего вакантными d-уровнем является основой для активации и дальнейшего взаимодействия с серой по донорно-акцепторному. Хлорид данных элементов служат своеобразным мостиком, связывая диоксид кремния с серой. За счет химического связывания компонентов системы происходит рост прочности. В случае, когда композиция состоит только лишь из серы и кремнеземсодержащего сырья (без модифицирующей добавки), материал представляет собой механическую смесь. Это подтверждается проведенными квантово-химические расчеты с использованием программы Priroda (3z.bas) и доказано, что взаимодействие серы с силикагелем протекает через высокий энергетический барьер: Еакт присоединения одноатомной серы 67,32 кДж/моль – при внедрении по атому кислорода и 106,86 кДж/моль при замещении ОН-группы. Присоединение двухатомной серы составило 166,91 и 267,06 кДж/моль соответственно. Столь высокие значения энергии активации свидетельствуют о затруднительном взаимодействии силикагеля с серой. В материалах на основе серы и силикагеля сера выступает как инертное (пассивное) вяжущее. Количество привитого

хлорида металла определялись с помощью элементного анализа. Например, результаты рентгенофлуоресцентного анализа на содержание железа и хлора показали, что соотношение содержания хлора к содержанию железа в твердом продукте взаимодействия силикагеля с хлористым железом менее единицы. Полученные данные являются результатами анализа твердых веществ, синтезированных пять раз в одинаковых условиях. Значение $Cl/Fe1$ позволяет предположить, что при модифицировании силикагеля хлоридом железа при $200^{\circ}C$ железо закрепляется преимущественно на трех кремнекислородных тетраэдрах и основное количество выделяемого хлористого водорода удаляется из продукта, что подтверждается данными термического анализа. При обработке силикагеля галогенидами, модифицирующие агенты взаимодействуют преимущественно с силанольными группами поверхности, реакция происходит только в поверхностном слое, структурные характеристики носителя при этом остаются неизменными. Обработка поверхности кремнезема галогенидами позволяет осуществить сборку наноструктурных образований. Проведены микроскопические исследования гранул силикагеля обработанных хлоридами металлов. Результаты микроскопических исследований представлены на рис 1. Из представленных фотографий можно увидеть, что по краям гранула исходного силикагеля имеет сколы, вся остальная поверхность однородная и плотная (рис 1, 1). При модифицировании гранул силикагеля, хлорид железа проникает на глубину до 400 мкм, разрыхляя поверхностный слой (рис. 1, 2). Рис. 1 - Микрофотографии разреза и поверхности гранулы исходного силикагеля и модифицированного хлоридом железа (III) при $200^{\circ}C$ в течение часа: 1, 2 – срез гранулы исходной и модифицированной гранулы силикагеля; 3, 4– поверхность исходной и модифицированной гранулы силикагеля. Силикагель, обладая высокой адсорбционной и реакционной способностью, адсорбирует на своей поверхности хлорид железа. При рассмотрении тыльной стороны модифицированной гранулы силикагеля (рис.1, 4), видно, как хлорид железа распределяется по поверхности, растекаясь по объему и после термообработки образуя «островки», частицы хлорида железа на поверхности силикагеля 5-10 мкм. Определено, что при использовании в качестве катализаторов хлоридов цинка, алюминия и титана связывание силикагелевых фрагментов осуществляется посредством сшивки дисульфидной серой, которая приводит к созданию полых глобул, способных прочно удерживать несвязанную серу и созданию монолитного материала (рис.2). Рис. 2 - Фрагмент двух силикагелевых кластеров, сшитых двухатомными серными молекулами по атомам кислорода. Например, рассчитаны процессы присоединения синглетной и триплетной молекулы S_2 к модельным фрагментам модифицированного ОКП. К малой модели присоединение происходит безактивационно, что является следствием напряженности малых циклов и наличием лишней связи Ti-Si. Рассчитанный процесс объясняет активирующие

действие группы Ti-Cl в ОКП безактивационным образованием комплексов 5 и 6 координированного титана с последующей перестройкой образовавшихся интермедиатов. 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. Рассмотрена также возможность участия димерной формы M₂X₆, так как экспериментально доказано, что в неполярных растворителях галогениды металлов III группы существуют в виде димера и диссоциация на мономер требует затрат около 100 кДж/моль[2]. Известно, что в парах до 440 °С хлорид железа существует в виде димера Fe₂Cl₆ (при 750 °С в избытке Cl₂ – в виде мономера), строение которого аналогично Al₂Cl₆. Для моделирования процесса синтеза сульфидов рассматривалась димерная форма хлорида железа. Взаимодействие серы с хлоридом железа (III) в общем виде можно представить схемой: Fe₂Cl₆ + Sn → Fe₂Cl₆Sn Fe₂Cl₆ + Sn → Fe₂Cl₅Sn + Cl. Химическое модифицирование хлоридами металлов приводит к направленному изменению химических свойств поверхности силикагеля. Вакантные d-орбитали полученной системы силикагель – хлорид металла являются электронно-дырочными центрами поверхности. Как показали результаты исследования проб силикагеля методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР модификация хлоридом алюминия (AlCl₃ ~ 5%) приводит к увеличению содержания ЭДЦ до 19 усл. ед. Аналогичные результаты получены и по другим исследованным хлоридам металлов. Таким образом, мы получаем материал, обладающий каталитическими свойствами. Наличие неподеленных электронных пар серы определяет ее способность к активации под действием электрофильных агентов модифицированной поверхности силикагеля. Образующиеся в результате раскрытия серных колец полисульфидные радикалы, взаимодействуют с активной поверхностью модифицированного силикагеля по донорно-акцепторному механизму. Это приводит к резкому снижению количества ЭДЦ на поверхности силикагеля – «погашению» активных центров. Таким образом, для системы сера – кремнезем содержащая порода – песок, наполнитель вносит двойной вклад. С одной стороны аморфный диоксид кремния обеспечивает химическое взаимодействие компонентов системы, тем самым придавая образцам высокую прочность. С другой стороны кварцевый песок обеспечивает низкое водопоглощение образцов. На основании результатов исследований предложены схемы получения кремнеземсодержащих материалов на основе опал-кристобаллитовой породы различных месторождений. Сравнивая характеристики всех синтезированных материалов, в качестве наполнителя для производства СКМ следует отдать предпочтение ОКП Добринского месторождения Саратовской области. Именно образцы, содержащие данную породу, обладают оптимальными характеристиками: высокой прочностью (до 70 МПа), низким водопоглощением

(5%), устойчивы к действию агрессивных сред и перепадам температур. Для реакций электрофильного замещения протона в силанольных группах поверхности постулируется образование переходных комплексов. В этом случае, важное значение имеет степень электрофильного содействия со стороны металла или другого, обладающего вакантным d-уровнем. Глубина такого содействия должна определяться электроноакцепторными свойствами металла. Действительно, при сопоставлении реакционной способности хлоридов алюминия, титана и железа и цинка с однотипными заместителями у атома кремния, активности соответствующих хлоридов в реакциях электрофильного замещения протона в структурных силанольных группах поверхности кремнезема был получен следующий ряд:

$\text{Si-O-Al} > \text{Si-O-Zn} > \text{Si-O-Ti} > \text{Si-O-Fe} > \text{Si-O(Si)}$. Для исследованных соединений найдена линейная корреляция между энергиями активации процесса и электроноакцепторными свойствами связанных с кремнием атомов. Данные результаты находят свое подтверждение и при оценке физико-механических и эксплуатационных свойств материалов. На основании результатов исследований разработаны технологии серных композиционных материалов с различными способами активации серного компонента, представленные на рисунке 3. Рис. 3 - Технологическая схема производства сульфидов и изделий на основе ОКП и модифицирующих добавок: 1-мостовой кран; 2, 3, 4, 5, - склад материалов; 6, 7, 8, 11 - бункера-накопители серы, модифицирующих добавок, ОКП и щебня; 9 реактор модифицирования ОКП; 10 реактор плавления серы (плавитель); 12 - сушильный барабан; 13 весовые дозаторы; 14 обогреваемый элеватор; 15 бункер для и щебня 16-обогреваемый реактор с лопастной мешалкой; 17 - бетоноукладчик; 18 - пресс; 19 -камера нагрева форм; 20 - пресс-формы; 21 - участок контроля качества; 22 - склад готовой продукции; 23 - щековая дробилка; 24 - мостовой кран; 25 - циклон; 26 - пылеулавливатель Таким образом, методами физико-химического анализа и квантово-химическими исследованиями установлено, что высокие физико-механические свойства разработанных материалов обусловлены интенсификацией разрыва серного кольца, образованием активных серных радикалов, сульфидов титана, цинка, алюминия и полисульфидов железа, изменением поверхностных свойств диоксида кремния и химического взаимодействия компонентов, что способствует формированию плотной однородной структуры материала.