

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 не востребованной 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 не востребованной 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 серусодержащих 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 серусодержащего 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 Prigoda 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<sub>12</sub>, что говорит о способности ZnCl<sub>2</sub> 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 атомов 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<sub>2</sub> и S<sub>3</sub> 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<sub>4</sub>. 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:  $S_k=67,7\%$ ;  $S_m=19,58\%$ ;  $S_i=12,7\%$ , 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:  $Cl^- + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NO_3^-$  (6) 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<sub>2</sub>. 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 опоки Добринского месторождения. Добавка  $ZnCl_2$ , % масс. Соотношение силикатной части: порода: песок, % масс. Плотность образцов, г/см<sup>3</sup> Морозостойкость, кол-во циклов Водопоглощение, % масс. Прочность на сжатие, МПа Коэффициент стойкости к агрессивным средам 5% HCl 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% CaCl<sub>2</sub> 5% NaCl 5% MgSO<sub>4</sub>

Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Морозостойкость, кол-во циклов	Водопоглощение, % масс.	Прочность на сжатие, МПа	5% HCl	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% CaCl <sub>2</sub>	5% NaCl	5% MgSO <sub>4</sub>
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.