

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Л.Р. Бараева, Р.Т. Ахметова,
А.И. Хацринов, А.А. Юсупова

ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФИДА ПОЛИСИЛИКАТА
ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ СЕРЫ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА И
АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Монография

Казань
Издательство КНИТУ
2013

УКД 621.2+66.02
ББК 35.20

Бараева Л.Р.

Технология сульфида полисиликата железа на основе серы нефтехимического комплекса и аморфного диоксида кремния : монография / Л.Р. Бараева [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. – 80 с.

ISBN 978-5-7882-1474-0

В монографии представлены научно обоснованные технические решения для разработки технологии сульфида полисиликата железа на основе серы нефтехимического комплекса и аморфного диоксида кремния. Предложены способы активации компонентов для обеспечения химического взаимодействия компонентов и получения высокопрочного материала. Особое внимание уделено изучению механизма активирующего действия электрофильной добавки хлорида железа на компоненты, подбору технологических параметров синтеза сульфида полисиликата железа.

Предназначена для научных сотрудников, инженеров, аспирантов, занимающихся изучением серы, неорганических сульфидов и технологией неорганических веществ.

Подготовлена на кафедре технологии неорганических веществ и материалов.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета.

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. *А.В. Корнилов*
д-р хим. наук, проф. *В.Ф. Строганов*

ISBN 978-5-7882-1474-0

© Бараева Л.Р., Ахметова Р.Т., Хацринов А.И., Юсупова А.А., 2013

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Утилизация серы и серных продуктов является актуальной задачей как с экономической, экологической, так и с материаловедческой точки зрения. В основе большинства известных технологий неорганических сульфидов лежит термическая активация серного компонента. Авторами данной монографии предложена активация компонентов под действием электрофильной добавки хлорида железа. Использование указанной добавки позволяет интенсифицировать процесс получения сульфидов, оказывая влияние не только на серный компонент – способствуя образованию реакционноактивных серных радикалов, но и на аморфный диоксид кремния – изменяя его поверхностные свойства и создавая активные центры.

Переработка серного сырья в сульфидные материалы через промежуточную стадию получения сульфидов будет способствовать увеличению прочности синтезируемых материалов за счет химического связывания компонентов. Формирование связей обеспечит хорошее сцепление между матрицей и наполнителем, предотвратит расслоение вяжущего и будет способствовать образованию однородной структуры.

В монографии представлены результаты исследований, проведенных с использованием современных физико-химических и теоретических методов, предложены рецептуры и режимы переработки серы в сульфид полисиликата железа и материалы на его основе.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ежегодное мировое потребление серы превышает 60 млн. т. Около половины производимой серы используется на производство серной кислоты, 10-15% - для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, около 10% используется резиновой промышленностью для вулканизации резины, а также в производстве спичек, лекарственных препаратов и т.д. Около 15% серы направляется для получения сульфидов, которые находят широкое применение в народном хозяйстве.

Несмотря на столь широкое использование серы и ее соединений наблюдается устойчивое перепроизводство и остро стоит вопрос утилизации серы нефтегазового комплекса. Мировой рынок серы по прогнозам до 2015-2020 гг. будет иметь тенденцию превышения производства над сбытом. Это связано с более глубокой очисткой от серы попутных газов, продуктов нефтепереработки, разработкой серусодержащих газовых и нефтяных месторождений и др. Одним из направлений расширения областей применения серы является получение сульфидов и сульфидных материалов, которые обладают рядом преимуществ, в том числе: быстрый набор прочности, способность отверждаться при отрицательной температуре и в водной среде, свойство повторного использования при нагреве, низкая стоимость. Кроме того, материалы на основе сульфидов обладают водонепроницаемостью, атмосферо- и морозостойкостью, химической стойкостью и при соответствующем технико-экономическом обосновании могут найти применение в различных конструкциях и сооружениях.

Современные материалы на основе серы предполагают лишь механическое смешение серного и минерального компонентов. Химическое связывание компонентов с образованием сульфидов, на наш взгляд, благоприятно скажется на прочностных характеристиках материала. С этой точки зрения оправданным является использование в качестве минерального компонента аморфного диоксида кремния, обладающего развитой удельной поверхностью. Однако, для обеспечения химического взаимодействия компонентов необходима их дополнительная активация. Активатором может послужить кислота Льюиса, в нашем случае - электрофильный хлорид железа (III). С одной стороны, он мог бы активировать серу, способствуя раскрытию серной молекулы и образованию серных радикалов. С другой стороны, закрепляясь на поверхности аморфного диоксида кремния (технология «молекулярного

наслаивания)), он способен повысить активность минерального компонента.

Среди исследований, проводимых у нас в стране и за рубежом, работ, посвященных анализу механизма взаимодействия в системе сера-диоксид кремния-хлорид железа, а также технологии сульфидов с участием хлорида железа, нет. Поэтому изучение данного вопроса и разработка научных основ технологии сульфидов и сульфидных материалов из серы – отхода нефтехимического комплекса – представляет интерес.

С целью разработки технологии сульфида полисиликата железа на основе серы нефтехимического комплекса и аморфного диоксида кремния были поставлены следующие задачи:

- изучить взаимодействие компонентов в системе «сера-модифицирующая добавка»;
- исследовать взаимодействие компонентов в системе «сера-диоксид кремния-модифицирующая добавка» с получением сульфида полисиликата железа;
- установить механизм образования неорганических сульфидов;
- получить и исследовать свойства образующегося сульфида полисиликата железа и материалов на его основе;
- определить оптимальный режим получения сульфидов;
- разработать технологию сульфида полисиликата железа и материалов на его основе с применением различного кремнеземсодержащего сырья.

Авторы выражает огромную благодарность начальнику Управления информационного обеспечения ФГБОУ ВПО «КНИТУ» канд. хим. наук Шамову Александру Георгиевичу за помощь в интерпретации результатов квантово-химических расчетов и предоставления ресурсов для проведения расчетов.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРЫ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В СУЛЬФИДЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1 Современные технологии утилизации серы нефтехимического комплекса

Элементарная сера является одним из важных и крупнотоннажных видов химического сырья. Несмотря на широкие области использования серы (сера и ее соединения используются в производстве 88 из 150 важнейших химических продуктов) ее производство не перекрывается в полной мере.

Мировое производство серы составляет около 66 млн. т/год, в том числе в России – 6,35 млн. т. Мировые запасы нерализованной серы оцениваются в 23,8 млн. т. [1]. До 2001 г. вся произведенная сера в России находила сбыт за счет поставок на рынки в дальнее зарубежье. В настоящее время мировые рынки переполнены предложениями, и как результат на складах газо- и нефтеперерабатывающих комплексах начинает скапливаться сера. Такое резкое увеличение производства серы в настоящее время послужило не только спросом на нее как сырье, но и как результат усиливающейся борьбы за охрану окружающей среды от вредного воздействия промышленных газов и продуктов переработки различного вида сырья [1-4].

Ценные специфические свойства серы - гидрофобность, бактерицидные и связующие свойства, низкая токсичность, стойкость в кислых средах - создают неплохие предпосылки для расширения использования серы в нетрадиционных материалоемких сферах.

Основными направлениями нетрадиционного использования серы являются: решение проблем радиационной защиты; производство строительных материалов (сероцементов и серобетонов); производство дорожных покрытий - сероасфальтов; производство нетрадиционных удобрений (серного бентонита); пропитка; захоронение золы мусороперерабатывающих предприятий.

Серные композиты (бетон) - искусственный композиционный материал, представляющий отформованную затвердевшую смесь, состоящую из серного вяжущего (20-35%) и заполнителей (65-80%).

Наиболее интенсивно исследованиями серных бетонов стали заниматься в 70-80 годы, что было связано с ростом производства серы. В России вопросами исследования и использования серного бетона

занимаются НИИЖБ, НИИСМИ, ВНИИГАЗ, ВНИПИ Сера, ИСМиС АН ГРССР, УГНТУ, ПГАСА, ТашПИ, НИИСС Госстроя ТССР и ряде других.

На сегодняшний день российские ученые рекомендуют применять «термопластичное серное вяжущее», изготавливаемое из технической серы или серосодержащего отхода, модификатора и минерального мелкодисперсного наполнителя путем их совмещения [5,6].

С помощью серы можно получать *асфальтовые покрытия*, способные при сооружении автострад заменять трехкратное количество гравия. Такова, к примеру, смесь 13,5% серы, 6% асфальта и 80,5% песка.

Наиболее широкое использование асфальтобетонов с добавлением серы наблюдается в США. Здесь серобитумное вяжущее применяют как при новом строительстве, так и при реконструкции дорог и ремонте дорожных покрытий. Интересен опыт Франции в области исследований возможности использования в асфальтобетонных смесях гравия, шлаков, малопрочных каменных материалов. В Саудовской Аравии был проведен комплекс исследований с целью выявления возможностей применения дюнных песков в асфальтобетонных смесях [7]. В ряде европейских стран (Дания, Голландия) много внимания уделялось такой технологии приготовления органо-минеральных смесей, как обработка пористых, малопрочных каменных материалов расплавом серы, что способствовало их упрочнению и повышению физико-механических свойств смеси в целом. В Польше изучено влияние количества добавки серы на битумы различных марок и структурно-реологических типов в зависимости от температуры приготовления и времени структурообразования. В Чехии в основном используют серу, осаждающуюся на газофилтрах сталеплавильного производства. Влияние серы на свойства асфальтобетона и на организм человека изучалось совместно со специалистами из России [8].

У бетонов с затвердевшей структурой, *пропитанных расплавом серы*, застывшем непосредственно в поровом пространстве, повышаются плотность, прочность и другие показатели. Пропитка значительно снижает проницаемость для жидкостей и газов, увеличивает морозостойкость, атмосферостойкость, стойкость к воздействию агрессивных сред. Технология пропитки может быть использована для упрочнения любых пористых строительных материалов, в том числе древесины, асбестоцемента, кирпича, природного камня и других.

В 2002 году впервые специалистами НИИ «Реактив» и УГНТУ (г. Уфа) разработан способ модификации серы с переводом ее в "водорастворимую" форму.

Однако серные материалы, наряду с преимуществами имеют ряд недостатков, препятствующих их широкому использованию. Основными из них являются: токсичность, то есть выделение сероводорода и серного ангидрида; большая коррозия технологического оборудования; низкая термостойкость и огнестойкость, повышенная хрупкость, низкая стойкость в щелочных средах. Эти и некоторые другие недостатки можно частично устранить путем подбора оптимальных составов серных материалов, рациональной технологией изготовления и введением специальных добавок (пластифицирующие и стабилизирующие добавки, антипирены, антисептики)

Одним из способов устранения недостатков материалов на основе серы можно выделить также перевод элементной серы в сульфиды. При этом не только снижается токсичность производства, но и увеличивается прочность синтезируемых материалов. Химическое взаимодействие между компонентами обеспечивает хорошее сцепление между матрицей и наполнителем, предотвращает расслоение вяжущего компонента и создает однородную и беспористую структуру.

1.2 Сера. Основные свойства, методы интенсификации процесса взаимодействия серы с компонентами

Сера (S), неметаллический химический элемент. По электроотрицательности ($\chi = 2,5$) она уступает только галогенам, кислороду, азоту. Конфигурация внешней электронной оболочки атома $3s^2 3p^4$ [9, 10].

Сера в зависимости от условий проявляет чрезвычайно многообразные химические и физические свойства.

Основной характеристикой атома серы, существенно определяющей особенности процессов образования, типы химической связи и физико-химические свойства сульфидных фаз, является его способность выступать и как донор, и как акцептор. Акцепторная способность вызвана стремлением к достройке оболочки до конфигурации $s^2 p^6$, присущей инертным газам и отвечающей минимальной энергии. Эта особенность атома серы обуславливает значительную долю ионной связи Me-S во многих сульфидах, а также образование ковалентных групп S_n , что в частности определяет склонность к образованию полисульфидных фаз.