

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

Г.И. Сабахова, Р.Т. Ахметова, А.И. Хацринов

**МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ СЫРЬЕВЫХ
КОМПОНЕНТОВ В ТЕХНОЛОГИИ
СУЛЬФИДОВ ИЗ СЕРЫ НЕФТЕГАЗОВОГО
КОМПЛЕКСА И АМОРФНОГО
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Монография

Казань
Издательство КНИТУ
2013

УДК 661.2; 661.1/6; 661.8/9; 544.4; 621.21
ББК 35.20

Сабахова Г.И.

Методы активации сырьевых компонентов в технологии сульфидов из серы нефтегазового комплекса и аморфного диоксида кремния : монография / Г.И. Сабахова, Р.Т. Ахметова, А.И. Хацринов; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. – 124 с.
ISBN 978-5-7882-1511-2

В монографии представлены результаты исследований по определению научных основ процесса получения сульфидов из серы нефтегазового комплекса и аморфного диоксида кремния. Разработана технология сульфида силиката цинка с активацией хлоридом цинка исходных компонентов. Предложена технология сульфидного покрытия на силикатных бетонах методом пропитки в модифицированном серном расплаве. Таким образом, решается комплекс задач: экономических, технологических, экологических и материаловедческих.

Результаты работы могут быть использованы в научных исследованиях широким кругом специалистов инженерно-технических специальностей, а также бакалавров и магистров, занимающихся вопросами химии серы и технологии неорганических веществ.

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

Рецензенты: доктор химических наук, проф. Е.В. Сагадеев
доктор технических наук А.В. Корнилов

ISBN 978-5-7882-1511-2

- © Сабахова Г.И., Ахметова Р.Т., Хацринов А.И., 2013
- © Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013

Предисловие.....	4
Введение.....	5
Глава I. ИСХОДНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ КОМПОНЕНТЫ И СПОСОБНОСТЬ К АКТИВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИЯХ СУЛЬФИДОВ.....	6
1.1 Сера, ее свойства, способность к активации.....	6
1.1.1 Физические и химические свойства серы.....	6
1.1.2 Применение серы. Технологии сульфидов.....	12
1.2 Аморфный диоксид кремния, структура и свойства.....	17
1.2.1 Физико-химические свойства диоксида кремния.....	17
1.2.2 Структурные особенности поверхности аморфных кремнеземов.....	20
1.2.3 Активация силикатного компонента. Метод молекулярного наслаивания.....	24
1.3 Электрофильный активатор хлорид цинка, применение в народном хозяйстве.....	28
1.4 Использование теоретических методов исследования (квантово-химических расчетов) для изучения механизма протекающих процессов.....	31
Глава II. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИДА ЦИНКА НА КОМПОНЕНТЫ СЫРЬЕВОЙ СИСТЕМЫ В ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФИДА СИЛИКАТА ЦИНКА.....	36
2.1 Изучение активирующего влияния добавки хлорида цинка на серный компонент.....	37
2.2 Активация аморфного диоксида кремния хлоридом цинка....	58
2.3 Исследование системы «сера -диоксид кремния - хлорид цинка».....	70
Глава III. ОБЛАСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ ХЛОРИДА ЦИНКА В ТЕХНОЛОГИЯХ СУЛЬФИДОВ.....	84
3.1 Разработка технологии сульфида силиката цинка и материала на его основе активацией компонентов хлоридом цинка.....	84
3.2 Технология сульфидных покрытий в силикатных бетонах путем пропитки в модифицированном серном расплаве.....	107
Заключение.....	116
Список использованной литературы.....	117

ПРЕДИСЛОВИЕ

Переработка и утилизация серы является одной из актуальных проблем для нефтегазоперерабатывающей промышленности. Известно, что серосодержащие материалы предполагают лишь механическое смешение компонентов. Химическое же связывание компонентов системы приведет к образованию сульфидов, что положительно скажется на эксплуатационных характеристиках получаемых изделий. В связи с этим перед авторами стояла задача исследовать возможность химического взаимодействия исходных веществ (серы и аморфного диоксида кремния) и найти способы повышения химической активности последних с применением электрофильного хлорида цинка. В данной монографии представлены результаты исследований, проведенных с использованием новейших теоретических (квантово-химические расчеты программами Priroda 6 и Gaussian 98) и физико-химических методов анализа.

На основании комплекса экспериментальных и теоретических исследований разработаны научные основы технологии сульфида силиката цинка активацией исходных компонентов электрофильной добавкой хлорида цинка. Предложена технология сульфидного покрытия на силикатных бетонах методом пропитки в модифицированном серном расплаве. Подобраны технологические режимы получения сульфидов. Таким образом, решается комплекс задач: экономических, технологических, экологических и материаловедческих.

Авторы выражают большую благодарность начальнику отдела управления информационного обеспечения КНИТУ А.Г. Шамову за ценные замечания и консультации при проведении квантово-химических расчетов и предоставление компьютерных ресурсов, заведующей кафедрой Набережночелнинского государственного торгово-технологического института, канд. техн. наук А.А. Юсуповой за научные консультации при проведении исследовательской работы, также сотрудникам ФГУП «ЦНИИГеолнеруд» и коллективу кафедры ТНВМ за всестороннюю помощь при проведении физико-химических исследований.

Результаты работы могут быть использованы в научных исследованиях широким кругом специалистов инженерно-технических специальностей, а также бакалаврами и магистрами занимающимися вопросами химии серы и технологии неорганических веществ.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды находят широкое применение во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства. В последнее время они завоевывают новые рынки и используются в инновационных технологиях, таких как полупроводниковая техника, люминофоры и композиционные материалы широкого назначения. Однако указанные технологии, основанные на химическом взаимодействии серы с неорганическими и органическими соединениями, осложняются высокими энергиями активации и невозможностью проведения процессов при приемлемых температурах. Поэтому широко применяемая в настоящее время только термическая активация сырья не позволяет достичь желаемого результата. Особенно это отмечено в процессах при участии диоксида кремния, высокая энергия связи и химическая инертность которого общеизвестны. В связи с этим изыскание новых способов активации сырьевых компонентов, и в особенности в технологиях с участием термодинамически устойчивого кремнеземистого компонента, особенно актуально.

Известно, что в присутствии ряда электрофильных (хлориды алюминия, железа и др.) и нуклеофильных соединений (щелочные соединения) циклическая молекула серы может разрываться с образованием серных цепочек различной длины. Известно также, что некоторые электрофильные соединения используются для хемосорбирования на поверхности аморфного диоксида кремния в технологиях сорбентов и катализаторов. В литературе имеются сведения о применении соединений цинка при решении экологических задач в процессах улавливания и связывания соединений серы, которые протекают достаточно легко. Таким образом, использование электрофильного хлорида цинка, являющегося недорогим и промышленно выпускаемым соединением, в технологии сульфидов из серы нефтегазового комплекса и аморфного диоксида кремния, на наш взгляд, было бы весьма эффективным. Однако в настоящее время в технологиях сульфидов он практически не применяется, а имеющиеся данные о влиянии его на серный и силикатный компоненты подчас недостаточны или противоречивы. Между тем использование хлорида цинка позволило бы активировать исходные реагенты, обеспечить химическое взаимодействие серного и кремнеземистого компонента и привести к образованию сульфидов, формированию прочных соединений и материалов.

Глава I. ИСХОДНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ КОМПОНЕНТЫ И СПОСОБНОСТЬ К АКТИВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИЯХ СУЛЬФИДОВ

1.1 *Сера, ее свойства, способность к активации*

1.1.1 *Физические и химические свойства серы*

Основным компонентом разрабатываемых сульфидных материалов является сера, физические и химические свойства которой в значительной степени определяются ее составом, кристаллическими и полимерными формами аллотропий. Сера обладает рядом уникальных свойств: гидрофобность, связующая и хорошая пропитывающая способность, химическая стойкость. Также она нетоксична в твердом состоянии, плохо проводит электрический ток и является хорошим изолятором. В воде и в кислотах сера нерастворима, но хорошо растворима в концентрированной серной кислоте при нагревании, в безводном аммиаке, сероуглероде, толуоле, бензине и в других органических растворителях.

В обычных условиях сера инертна. При нагревании или в присутствии некоторых активаторов становится реакционно-активной.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома серы ($3s^2 3p^4 3d^0$) определяет особенность процессов образования сульфидных фаз с различными типами химических связей, что способствует тому, что он может выступать как акцептором, так и донором.

С металлами сера образует сульфиды и полисульфиды. Причиной, обуславливающей стремление атома серы к образованию сульфидов, является его акцепторная способность достраивать $s^2 p^4$ - конфигурацию до более устойчивой с минимальным запасом энергии - $s^2 p^6$. Эта особенность серы определяет значительную долю ионной связи Me-S во многих сульфидах, а также образование атомами серы ковалентно связанных групп S_n , в частности обуславливает склонность к образованию полисульфидных фаз.

Донорная способность обусловлена возможностью атома серы использовать вакантные 3d-орбитали, образованием гибридных ds - и dl - связей, обуславливающих стабильность циклов и цепей S_n [1,2].

Элементарная сера обладает способностью образовывать устойчивые гомоцепи, т. е. цепи, состоящие только из атомов серы (энергия связи S-S составляет около 260 кДж/моль). Гомоцепи серы

имеют зигзагообразную форму, т. к. в их образовании принимают участие электроны, расположенные в соседних атомах на взаимно перпендикулярных р-орбиталях. Эти цепи могут достигать большой длины, или, наоборот, образовывать замкнутые кольца $S_{12} - S_4$. Поэтому сера образует несколько десятков как кристаллических, так и аллотропных модификаций, отличающихся как составом молекул, так и строением полимерных цепей. Термически стабильной молекулярной формой серы при нормальных условиях является циклооктасера S_8 . В эту форму перегруппировываются все другие молекулярные формы серы при температуре ниже 95°C .

При нормальном давлении и температурах до $98,38^\circ\text{C}$ стабильна α -модификация серы (иначе эту модификацию называют ромбической), представляет собой лимонно-желтые кристаллы. Ее кристаллическая решетка орторомбическая, параметры элементарной ячейки $a = 1,04646$, $b = 1,28660$, $c = 2,4486$ нм. Плотность $2,07$ кг/дм³. На рисунке 1.1 представлена проекция кристаллической структуры ромбической серы S_8 . Природная сера практически полностью состоит из α -серы.

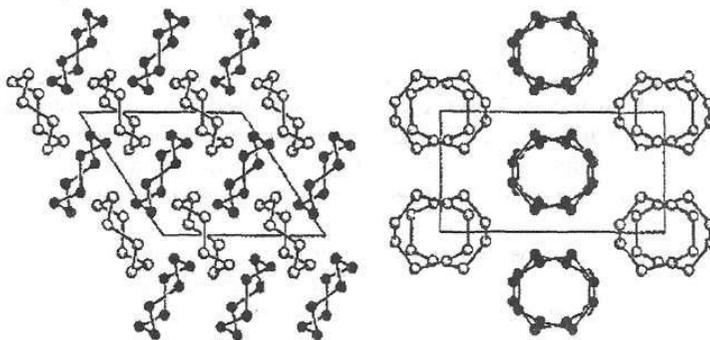


Рисунок 1.1. Проекция кристаллической структуры ромбической серы S_8

При $95,39^\circ\text{C}$ и выше ромбическая модификация - серы переходит в стабильную β -модификацию серы (так называемую моноклинную серу). При комнатной температуре параметры элементарной ячейки моноклинной β -серы равны $a = 1,090$, $b = 1,096$, $c = 1,102$ нм, $t = 83,27^\circ\text{C}$. Плотность (β -S) $1,96$ кг/дм³. Как и все кристаллы моноклинной сингонии, кристаллы β -серы растут

преимущественно в одном направлении и имеют игольчатую форму[3], представленную на рисунке 1.2.

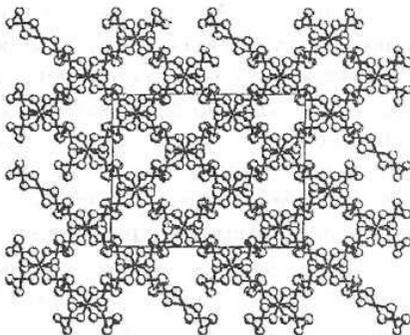


Рисунок 1.2. Кристаллическая структура моноклинной сингонии

В структурах как α , так и β - модификаций серы имеются неплоские восьмичленные циклические молекулы S_8 . Молекулы циклооктасеры также имеют еще одну моноклинную сингонию - серы, аллотропная модификация которой может быть получена из растворов циклооктасеры и из ее расплава. Существуют еще две разновидности модификаций серы: S_{π} - кольцевая и S_{μ} – полимерная. Последняя модификация обладает сшивающей способностью серых радикалов, образуя прочную сшивку аналогичную каучукам, которая представляет наибольший интерес для получения материалов на основе серы.

Восьмичленное кольцо S_8 особенно стабильно в форме «короны». Молекула циклооктосеры S_8 , вероятно, может существовать и в других термодинамически менее выгодных «скрученных» циклических формах. Ромбическая и моноклинная модификация серы отличаются взаимной ориентацией молекул S_8 в кристаллической решетке и способом их упаковки, представленной на рисунке 1.3.

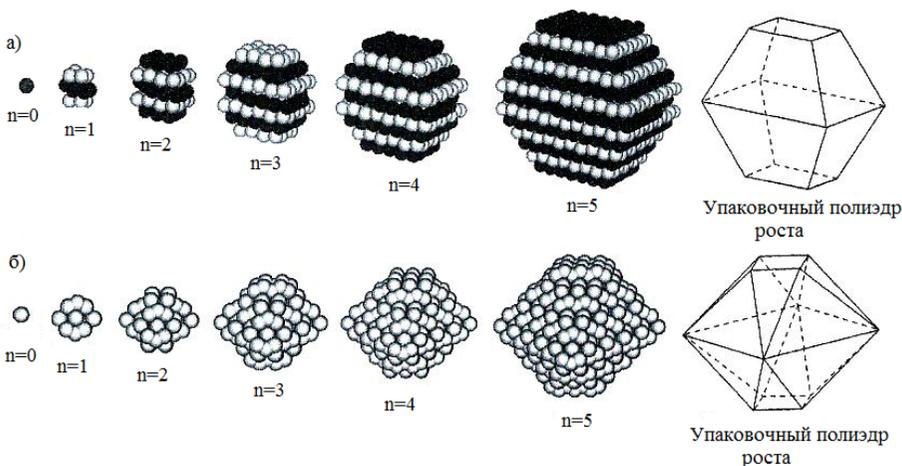


Рисунок 1.3. Последовательность заполнения молекулами координационных сфер моноклинной (а) и ромбической (б) серы

В жидкой сере наряду с S_8 образуются также метастабильные модификации от S_4 до S_{20} . Циклосера S_{12} образует симметричное двенадцатичленное кольцо. Данная модификация может храниться на свету при комнатной температуре в течение многих лет, не разлагаясь даже при 148°C . Низшие неустойчивые молекулы серы S_2 , S_3 и S_4 характеризуются высокой реакционной способностью, обусловленной, вероятно, существованием их в виде бирадикалов и диполей.

Важной характеристикой серы является ее вязкость, которая во многом определяет технологичность процесса.

Температура плавления ромбической α -серы $112,8^\circ\text{C}$, а моноклинной β -серы $119,3^\circ\text{C}$. И в том, и в другом случае образуется легкоподвижная желтая жидкость, вязкость которой изменяется с повышением температуры. При температуре около 160°C расплав серы буреет; его вязкость повышается в результате образования некоторого количества пластической и полимерной серы в смеси в виде зигзагообразных цепей, а при температуре выше 200°C масса становится вязкой темно-коричневого цвета, как смола. Это объясняется тем, что сначала в расплаве разрушаются кольцевые молекулы S_8 . Возникающие фрагменты объединяются друг с другом с образованием длинных цепей из нескольких сотен тысяч атомов S_∞ .

Дальнейшее нагревание расплавленной серы (выше температуры 250°C) ведет к частичному разрыву цепей, и жидкость снова становится легкоподвижной. Около 190°C ее вязкость примерно в 9000 раз больше, чем при 160°C. При этом изменяется и удельная теплоемкость.

При температуре 444,6°C расплавленная сера закипает и в зависимости от температуры, в ее парах можно обнаружить молекулы S₈, S₆, S₄ и S₂. При 150°C в парах наблюдают молекулы S₈, S₆ и S₇; при 444,6°C – S₈, S₇, S₂; при 700°C - S₈, S₆, S₇, S₂ и S₃. Изменение состава молекул вызывает изменение окраски паров серы от оранжево до соломенно-желтого цвета. При дальнейшем нагревании крупные молекулы распадаются, и при 900°C остаются лишь S₂, которые приблизительно при 1500°C заметно диссоциируют на атомы [4].

Жидкая сера состоит преимущественно из смеси модификаций S_λ, S_π и S_μ соотношение их в составе зависит от температуры, представленные в таблице 1.1, при этом в расплаве наблюдается равновесие:



Таблица 1.1. Усредненный состав серы в зависимости от температуры, %

T, °C	120	140	170	190	220	445
λ-S (S ₈)	96,3	93,7	80,9	65,1	62,7	59,1
π-S	3,6	5	5,8	6,3	5,3	4,0
μ-S	0,1	1,3	13,3	28,6	32,2	36,9

Количество полимерной серы можно регулировать температурой расплава, временем изотермической выдержки, видом и содержанием активирующей добавки. Для получения материала с эксплуатационными свойствами достаточно иметь полимерную серу в количестве 40- 60%. Для предотвращения реверсиремости полимерной серы при комнатной температуре в кристаллические модификации используют добавки, которые взаимодействуют с серой, обрывая процесс полимеризации и превращая материал в сшитый полимер. Такими добавками являются: красный фосфор, йод, их смесь, селен, полуторный сульфид мышьяка, дициклопентадиен, тиokol и т.д. Таким образом, они приводят к резкому снижению скорости деполимеризации. Однако именно модификаторы являются

сдерживающим фактором широкого применения серы, обусловленные как с точки зрения неопределенности поведения этих добавок в отношении к сере, так и санитарно-экологическими требованиями широкого назначения.

Существует несколько способов активации серного компонента, обусловленных химическими свойствами и электронным строением серы.

Инертная в обычных условия сера при нагревании становится подвижной, что ведет к частичному разрыву циклических молекул S_8 . Возникающие фрагменты реагируют друг с другом в виде бирадикалов с образованием длинных цепей S_n , и поэтому сама является инициатором радикальных превращений. Существует и отрицательная сторона термической активации - это образование диоксида серы в результате соприкосновения паров серы с кислородом воздуха, что неблагоприятно влияет на окружающую среду.

По этой причине, используют электрофильную и нуклеофильную активацию серного компонента, чтобы предотвратить образование оксидов серы.

Электронная конфигурация серы ($3s^2 3p^4 3d^0$), наличие неподеленных электронных пар и вакантных $3d$ - орбиталей определяют ее способность к активации под действием нуклеофильных (N^-) и электрофильных (E^+) агентов [5]:

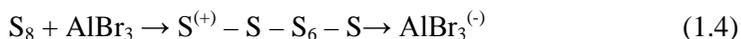


Образующиеся полисульфидные цепочки обладают гораздо большей реакционной способностью, чем относительно устойчивые циклические молекулы S_8 . По этой причине названные типы реагентов могут служить активаторами реакций элементной серы.

В присутствии нуклеофильных агентов многие реакции протекают в более мягких условиях, при этом происходит раскрытие кольца S_8 и образование дипольной частицы. Образующиеся таким образом аддукты становятся более реакционноспособными [4].

Электрофильная активация молекул S_8 возможна с использованием кислотных активаторов в реакциях с минеральными и органическими протонными кислотами (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4), а также

кислотами Льюиса (AlX_3 , FeX_3 , SbX_3 , ZnX_2 , CuX_2), где X могут являться Cl_2 , I_2 , Br_2 на примере:



Активирующее действие электрофильных активаторов заключается в понижении связи (на 60-100кДж/моль) в серном цикле, ослаблении и разрыве связей между атомами серы, в результате чего образуются реакционноспособные радикалы, способные быстро реагировать с другими компонентами [6].

При выборе активатора, необходимо учесть, что они должны химически совмещаться с расплавом серы, способствуя раскрытию серных колец, присоединяясь к концам полимерной цепи, обрывая процесс полимеризации. Также активаторы должны быть не токсичными и не дефицитными.

Процесс химического взаимодействия активирующей добавки с расплавом серы аналогичен процессу серной вулканизации каучуков и протекает в две стадии:

- ✓ перевод серы в расплав при температуре выше 130°C;
- ✓ химическое взаимодействие активатора с серой.

Это приводит к образованию термостабильной полимерной серы, которая во многом определяется эксплуатационными свойствами серного вяжущего. Перевод серы в реакционно-способную форму происходит в результате раскрытия кольца циклооктосеры, образуя низкомолекулярные полимерные цепочки, обладающие по сравнению с высокомолекулярными, более высокой термостабильностью и способностью к сшивке.

1.1.2 Применение серы. Технологии сульфидов

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.

Главными источниками серы являются высокосернистые нефти и сероводородсодержащие природные газы, объемы, которых растут с каждым годом. В России проблема накопления серы в