

УДК 661.2 : 622.73.75

## Растворимость механически активированной серы

И. А. МАССАЛИМОВ<sup>1</sup>, М. С. КИРЕЕВА<sup>2</sup>, А. Р. КИЛЬМАМЕТОВ<sup>3</sup>, Н. Х. КАРИМОВ<sup>4</sup><sup>1</sup>Институт механики Уфимского научного центра РАН,  
ул. К. Маркса, 12, Уфа 450000 (Россия)

E-mail: ismail@bashnet.ru

<sup>2</sup>НИИРЕАКТИВ, ул. Ульяновых, 75, Уфа 450029 (Россия)<sup>3</sup>Институт перспективных материалов, УГАТУ,  
ул. К. Маркса, 12, Уфа 450000 (Россия)<sup>4</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет  
ул. Космонавтов, 12, Уфа 450062 (Россия)

### Аннотация

Исследована растворимость механически активированной элементной серы в водных растворах щелочных и щелочноземельных металлов. Установлено, что использование механически активированной серы позволяет улучшить условия синтеза полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов в водных растворах и получать продукты, пригодные для применения в лесном и сельском хозяйстве.

### ВВЕДЕНИЕ

Элементарная сера является крупнотоннажным попутным продуктом нефтяной и газовой промышленности, но, несмотря на свои ценные свойства (биологические, гидрофобные, теплофизические и др.) и достаточно высокую степень чистоты, используется мало. Расширение областей ее применения затрудняется объективными причинами: многообразием аллотропных форм серы, неустойчивостью некоторых из них, низкой растворимостью в различных растворителях и др. Хорошо известно [1, 2], что интенсивная механическая обработка твердых веществ заметно меняет их физические и химические свойства, в том числе реакционную способность и растворимость. В настоящей работе исследовано влияние механической обработки серы в дезинтеграторе на ее растворимость в водных растворах щелочных и щелочноземельных металлов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовался попутный продукт очистки нефти –

элементарная сера ручного помола с удельной поверхностью 18 см<sup>2</sup>/г. Четыре активированных образца были получены повторной обработкой серы в дезинтеграторе DEZI-1420. Согласно [3], частицы порошка подвергаются действию нескольких мощных ударов и покидают дезинтегратор через ~0.01 с. Все образцы были пронумерованы так, чтобы номер образца  $N$  равнялся кратности обработки. Величина  $N$  и продолжительность обработки  $t$  связаны соотношением  $t = 0.01N$ .

Дисперсность и рентгеновские характеристики этих образцов исследованы седиментационным и рентгеновским методами соответственно. Седиментационный анализ проведен с использованием центрифугального седиментометра СВ-3 путем непрерывной регистрации процесса оседания порошка в центробежном поле. В результате получено распределение частиц по размерам и рассчитана удельная поверхность порошков. Рентгеновские данные получены на дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием медного излучения. Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом наименьших квадратов. Анализировали зависимость интегральной ширины линий

и параметров элементарной ячейки от продолжительности механической обработки.

Для определения растворимости образцов активированного порошка в водных растворах щелочных и щелочноземельных металлов использовали колбы, снабженные обратным холодильником. Растворимость образцов серы в щелочных водных растворах изучена при температуре 100 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Седиментометрический анализ показал, что интенсивное измельчение происходит во время первых двух обработок. После первой обработки удельная поверхность порошка возросла до 240 см<sup>2</sup>/г. Процесс измельчения завершился после двукратной обработки в дезинтеграторе, в результате чего удельная поверхность достигла 1200 см<sup>2</sup>/г и в дальнейшем практически не менялась. Таким образом, образцы № 2–4 имели один и тот же гранулометрический состав. Наблюдаемые особенности измельчения серы согласуются с общими тенденциями измельчения материалов в дезинтеграторах [3], согласно которым интенсивное измельчение порошков происходит на ранних стадиях обработки, частицы порошка измельчаются до определенного размера и в дальнейшем измельчение прекращается.

Основной структурной единицей элементарной серы является циклическая молекула S<sub>8</sub> в форме зигзагообразного кольца. Орторомбическая сера (S<sub>a</sub>), моноклинная сера (S<sub>b</sub>), а также пары серы при низких температурах состоят из этих молекул. Шестнадцать молекул S<sub>8</sub> образуют орторомбическую элементарную ячейку, которая стабильна при комнатной температуре. Наряду с молекулой S<sub>8</sub> при определенных условиях наблюдаются многочисленные молекулярные образования, содержащие различное число атомов серы (от 2 до 20), а также полимерная сера [4].

На рентгенограммах исходного и механически обработанных образцов наблюдались рентгеновские пики, соответствующие только орторомбической фазе элементарной серы, но параметры этих пиков (ширина и положение) менялись в процессе механической

обработки. Сравнение параметров элементарной ячейки исходного образца ( $a = 10.453(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.812(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.599(45) \text{ \AA}$ ) с соответствующими значениями из библиотеки рентгеновских данных JCPDS ( $a = 10.437 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.845 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.369 \text{ \AA}$ ) показывает, что они находятся в хорошем согласии. Установлено уменьшение (порядка 2–3 %) объема элементарной ячейки у образцов № 2–4. Можно предположить, что в процессе интенсивной механической обработки в кристаллической решетке появляются внутренние напряжения. Обнаружено также увеличение ширины линий у образцов № 3 и 4, что свидетельствует о накоплении структурных нарушений внутри частиц в отсутствие измельчения.

Известно, что элементарная сера гидрофобна и не растворима в воде вплоть до 100 °С. При температуре кипения серы реакция между серой и водой дает H<sub>2</sub>S, что было отмечено много лет назад [5]. Для того чтобы ввести серу в водный раствор, необходимо создать щелочную среду. Процесс растворения серы в растворах щелочных и щелочноземельных металлов сопровождается образованием полисульфидов соответствующих металлов [5], для растворов которых характерен красный цвет, типичный для серы в состоянии S<sub>4</sub><sup>2-</sup> [4].

Процесс синтеза полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов в водных растворах протекает по-разному. Полисульфид натрия образуется в результате термической обработки при 100 °С разбавленного раствора гидроксида натрия и серы, но после охлаждения полисульфид натрия постепенно выпадает в осадок. В концентрированных растворах NaOH (выше 10 %) в результате термической обработки образуются стабильные растворы полисульфида натрия. Измерения показали, что процесс образования полисульфида натрия существенно ускоряется сразу же после первой обработки образца серы в дезинтеграторе.

Исследование реакции синтеза полисульфида кальция показало, что даже при высокой концентрации исходных реагентов на начальной стадии образуются разбавленные (5–8 %) растворы полисульфида кальция. Для того чтобы получить концентрированные (порядка 30 %) растворы, необходимы выпарива-

ние и добавка стабилизаторов. Более того, определенная доля исходных реагентов (от 10 до 30 %) не вступает в реакцию несмотря на длительную (до 50 ч) термическую обработку.

Установлено, что количество осадка в растворе уменьшается сразу до 5 % после первой обработки образца серы в дезинтеграторе, а после второй обработки исходные реагенты полностью вступают в реакцию. Дальнейшая обработка приводит к ускорению процесса перевода серы в раствор. По-видимому, интенсивная механическая обработка меняет равновесную растворимость серы, в результате чего реакция образования полисульфида кальция протекает полностью. Факторами, благоприятствующими процессу синтеза полисульфида кальция, являются интенсивное измельчение, приводящее к значительному росту удельной поверхности (образцы № 1 и 2), а также механическая активация частиц серы в отсутствие измельчения (образцы № 3 и 4), проявляющаяся на рентгенограммах в виде изменения параметров решетки и уширения линий.

С использованием стабилизаторов [7] получены концентрированные растворы полисульфидов, которые испытаны в качестве фунгицидов для защиты растений от грибковых заболеваний. Применение раствора полисульфида в качестве средства защиты растений предусматривает разбавление его до 0.5–2 %, при этом происходит распад моле-

кулы полисульфида с образованием высокодисперсной элементной серы. При высушивании раствора на поверхности растений формируется хорошо удерживаемый слой высокодисперсной элементной серы, обладающей ярко выраженным фунгицидным действием. Испытания показали, что применение водных растворов полисульфидов более эффективно, чем традиционное использование коллоидной и молотой высокодисперсной серы.

На основании данных по растворению серы в водных растворах можно утверждать, что интенсивная механическая обработка серы в дезинтеграторе существенно улучшает способы перевода ее в водные растворы в виде полисульфидов и позволяет получать эффективные и практически полезные продукты для использования в лесном и сельском хозяйстве.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 2 Г. Хайнике, Трибохимия, Мир, Москва, 1987.
- 3 И. А. Хинт, Основы производства силикакальцитных изделий, Госстройиздат, Москва, 1962.
- 4 М. Г. Воронков, Реакции серы с органическими соединениями, Наука, Новосибирск, 1979.
- 5 G. N. Lewis, M. J. Rendal, *J. Amer. Soc.*, 40 (1918) 362.
- 6 K. Saito, *Chemistry and Periodic Table*, Iwanami Shoten Publ., 1982, p. 319.
- 7 Ю. А. Сангалов, И. А. Массалимов, Н. А. Красулина и др., Пат. 2142908 РФ, 1998.

