

DOI: 10.33184/dokbsu-2019.6.1

Получение наночастиц серы осаждением кислотами из водного раствора полисульфида кальция

А. А. Мухамедзянова^{1*}, Б. С. Ахметшин¹, И. А. Массалимов¹,
И. Ф. Хисматуллин²

¹Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

²Газпром нефтехим Салават

Россия, Республика Башкортостан, 453256 г. Салават, улица

Молодогвардейцев, 30.

*Email: alf6058@yandex.ru

Материалы на основе наночастиц серы используются при получении композиций, в строительстве, сельском хозяйстве. Представлены результаты изучения процесса получения наночастиц серы осаждением неорганическими и органическими кислотами из водного раствора полисульфида кальция на основе комовой серы ОАО «Газпром нефтехим Салават». Установлено влияние природы и концентрации кислот-осадителей на размер наночастиц серы. Определены оптимальные условия образования наночастиц серы. Экспериментально доказано, что наночастицы серы и ее дисперсии с различными спиртами на ранних стадиях проращивания побегов и зерна пшеницы проявляют биологическую активность. Установлена оптимальная концентрация серы для стимуляции роста побегов и корней пшеницы.

Ключевые слова: наночастицы серы, осаждение кислотами, полисульфид кальция, размеры, дисперсии наносеры.

Элементарная сера на протяжении последних двух столетий привлекает внимание ученых и технологов так как является одним из широко используемых продуктов. В настоящее время она входит в пятерку наиболее широко используемых современной промышленностью химических продуктов. Несмотря на огромные объемы использования производство серы значительно превышает ее потребление, и существование такой диспропорции прогнозируется по крайней мере до 2015–2025 гг. Это обусловлено производством попутной (регенеративной) серы при переработке постоянно возрастающих объемов серосодержащего углеводородного сырья (газ, нефть) и более глубокой очисткой продуктов нефтепереработки, отходящих и дымовых газов коксохимических, металлургических и энергетических производств от серы, что продиктовано ужесточением требований к защите окружающей среды. Между тем спрос на основные виды серной продукции стабилизировался, и в ряде направлений имеет тенденцию к

уменьшению благодаря внедрению новых технологий. Наиболее перспективными направлениями являются разработка новых, наукоемких серосодержащих материалов, цена которых заметно превышает цену самой серы как сырья, и расширение использования серы в нетрадиционных материалоемких сферах.

Полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов относятся к многосернистым неорганическим соединений и в последнее время рассматриваются как потенциальные источники наночастиц серы. В строительстве и сельском хозяйстве применение полисульфидов связано с образованием на поверхности субстрата пленки-покрытия из наноразмерной серы, и изучение особенностей формирования наночастиц серы представляется достаточно актуальным [1–3].

В данной работе представлены результаты изучения процесса получения наночастиц серы осаждением неорганическими и органическими кислотами из водного раствора полисульфида кальция.

В качестве сырья для получения наночастиц серы использовали комовую серу, продукт сероочистки нефти с ООО «Газпром нефтехим Салават» плотностью 2.07 г/см³. Комовая сера представляет собой куски серы различных размеров и является первичной формой, удобной для хранения и дальнейшей переработки. Для получения полисульфида кальция серу измельчали на центробежной мельнице Alpine Z-160 до высокой степени дисперсности [4, 5].

Наночастицы серы получали осаждением кислотами различной природы (таблица 1) из водного раствора полисульфида кальция, который образуется при взаимодействии гидроксида кальция и элементной серы в водной среде при 100°C и атмосферном давлении



Размеры частиц серы определяли с помощью лазерного анализатора Shimadzu SALD-7101, который позволяет определить размеры частиц в диапазоне от 10 нм до 300 мкм. Данный прибор обеспечивает высокую точность измерений, минимальное время анализа, позволяет проводить более совершенную обработку результатов измерений. Результаты измерений обрабатывали с помощью программного обеспечения Wing-1 и Wing-2 и получали в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц серы по размерам.

Для определения оптимальных условий получения частиц серы наноразмеров было изучено влияние природы и концентрации кислот-осадителей и природы дисперсионной среды (спиртов) на размер частиц серы, выделяемой из раствора полисульфида кальция. На первом этапе в качестве кислот-осадителей использовали неорганические – азотную, серную и соляную – кислоты.

Таблица 1. Кислоты, используемые для получения наносеры из полисульфида кальция

Кислоты	Плотность, г/см ³	T _{пл} , °C	T _к , °C
Соляная HCl	1.481	-18.00	103.0 °C,
Азотная HNO ₃	1.513	-41.59°C	82.6°C
Серная H ₂ SO ₄	1.836	-10.38°C	279.6°C
Лимонная (HOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOH	1.542	153.00°C	175.0°C
Муравьиная HCOOH	0.906	84.40°C	100.8°C
Винная HOOCCH(OH) – CH(OH)COOH	1.759	170.00°C	–
Акриловая CH ₂ =CH–COOH	1.051	13.00°C	141.0°C
Бутановая C ₃ H ₇ COOH	0.956	-5.00°C	163.0°C
Изовалериановая CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -COOH	0.929	-29.30°C	176.5°C
Пропионовая CH ₃ CH ₂ COOH	0.990	21.00°C	141.0°C
Салициловая C ₇ H ₆ O ₃	1.440	159.00°C	211.0°C
Щавелевая HOOC–COOH	1.360	189.50°C	100.7 °C

В ходе экспериментов с азотной кислотой выявлено, что при концентрациях азотной кислоты 5 и 15% размер частиц серы достигает минимального значения. При использовании 10% азотной кислоты средний размер частиц серы несколько выше, но не превышает 52 нм. При дальнейшем возрастании концентрации азотной кислоты до 20 и 30% наблюдается увеличение размеров до 90 и 340 нм, соответственно.

Обнаружено, что на распределение частиц серы по размерам существенное влияние оказывает тип спирта, в котором диспергируют порошок серы перед погружением в кювету анализатора. При использовании пропилового и изопропилового спиртов образуются наночастицы серы с меньшими размерами, максимум распределения находится в точках 23 нм и 33 нм, соответственно, а максимальное значение размера частиц не превышает 64 нм. При применении этилового спирта образуются более крупные частицы серы: максимум распределения лежит в точке 72 нм, а максимальный размер частиц составляет ~200 нм. Следовательно, молекулы изопропилового и пропилового спиртов стабилизируют дисперсию частиц серы в воде в отличие от этилового и метилового спиртов. При осаждении серы 30%-ным раствором азотной кислоты наблюдали резкий рост наночастиц серы при ее обработке выбранными спиртами: метиловым с 25 нм до 7·10⁴ нм, этиловым с 50 нм до 600 нм, пропиловым с 25 нм до 650 нм и изопропиловым с 25 нм до 6·10⁴ нм спиртом.

При изучении влияния концентрации соляной кислоты и природы спирта на размер частиц наносеры обнаружено, что до содержания кислоты до 20% размер частиц серы остается примерно постоянным. Так, при использовании 5%-ной и 15%-ной соляной

кислоты распределения частиц серы по размерам практически совпадают, а при осаждении 20%-ной соляной кислотой максимальный размер частиц наносеры не превышает 64 нм. Но при концентрации более 20% наблюдается резкий рост размеров серы до $38 \cdot 10^4$ нм.

При осаждении серы серной кислотой наблюдается образование более крупных частиц – частиц микронных размеров по сравнению с предыдущими кислотами, что обусловлено следующей особенностью применения серной кислоты. При смешивании полисульфида кальция с серной кислотой, из молекул полисульфида в отличие от случая применения соляной и азотной кислот образуются наночастицы серы и малорастворимый сульфат кальция, которые выпадают в осадок. Но в случае использования серной кислоты в водной среде наряду с частицами серы образуются нерастворимые в воде частицы сульфата кальция:



Диспергирование серы в метиловом и пропиловом спиртах приводит к образованию частиц меньших размеров (20 нм и 25 нм, соответственно), по сравнению с этиловым и изопропиловым спиртами, как и в случае соляной и азотной кислот.

Установлено, что обработкой раствора полисульфида кальция азотной и соляной кислотами концентрацией 5 и 15% можно получить частицы серы размером около 20 нм. Диспергирование частиц полученной серы в изопропиловом и метиловом спиртах способствует стабилизации системы.

На втором этапе исследовано влияние природы органических кислот-осадителей и спиртов на размеры наночастиц серы. Установлено, что осаждение серы растворами лимонной и муравьиной кислот позволяет получить наночастицы серы со средними размерами от 20 нм до 50 мкм, при использовании в качестве осадителей других кислот образуются более крупные частицы.

Из результатов исследований следует, что для выделения частиц серы со средними размерами около 20 нм можно использовать как органические лимонную и муравьиную кислоты с концентрацией 10% масс., так и неорганические соляную и азотную кислоты с концентрацией 5- и 15% масс. Размеры частиц серы можно регулировать введением спиртов.

Экспериментально показана возможность получения наночастиц серы осаждением неорганическими и органическими кислотами из водного раствора полисульфида кальция. Установлено, что при введении кислот в раствор полисульфида кальция образуются наночастицы серы со средними размерами от 0.161 мкм до 0.436 мкм, далее наблюдается рост частиц до 55–71 мкм. Выявлено, что размеры наночастиц серы мож-

но регулировать природой, концентрацией кислот-осадителей и введением спиртов. Установлены оптимальные условия для получения частиц серы наноразмеров:

- для выделения частиц серы со средними размерами около 20 нм можно использовать органические – лимонную и муравьиную – кислоты с концентрацией 10% масс., и неорганические – соляную и азотную – кислоты с концентрацией 5- и 15% масс.;
- введение в раствор 3–5% метилового и пропилового спиртов позволяет получать устойчивые в течение 5–6 часов наночастицы со средним размером 20 нм, при добавлении 3–5% этилового или изопропилового спиртов размер частиц серы стабилизируется в субмикронном диапазоне.

Литература

1. Сангалов Ю. А., Карчевский С. Г., Теляшев Р. Г. Элементная сера. Состояние проблемы и направления развития. Сера, высокосернистые соединения и композиции на их основе. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2010. – 136 с.
2. Чуйкин А. Е., Сафина О. М., Мансуров Т. В., Старцева Л. В., Массалимов И. А. Опыт производства и использования мелкоштучных дорожных вибропрессованных бетонных изделий // Строительные материалы. – 2003. – №10. – С.28–29.
3. Массалимов И. А., Хусаинов А. Н., Абдракипова Л. Ф., Мустафин А. Г. Выделение наночастиц серы из растворов полисульфидов щелочных и щелочно-земельных металлов // Журнал Нанотехника. – 2009. – №2, С. 32–38.
4. Chaudhuri R. G., Paria S. Growth kinetics of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions. J Colloid Interf Sci. – 2011. – V.354. – p.563–569.
5. Guo Y., Zhao J., Yang S., et al. Preparation and characterization of monoclinic sulfur nanoparticles by water-in-oil microemulsions technique // Powder Technology – 2006. – V.162. №2. – p.83–86.

Статья рекомендована к печати кафедрой технической химии и материаловедения Башкирского государственного университета (д-р. техн. наук, доц. А. А. Мухамедзянова)

Preparation of sulfur nanoparticles by acid deposition from an aqueous solution of calcium polysulfide

A. A. Mukhamedzyanova^{1*}, B. S. Akhmetshin¹, I. A. Massalimov¹,
I. R. Hismatullin²

¹Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²*Gazprom Neftekhim Salavat*

30 Molodogvardeyev Street 453256 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: alf6058@yandex.ru*

Materials based on sulfur nanoparticles are used in the preparation of composites, in construction, agriculture. The results of the study of the process of obtaining sulfur nanoparticles by deposition of inorganic and organic acids from an aqueous solution of calcium polysulfide based on lump sulfur of LLC "Gazprom Neftekhim Salavat" are presented. The influence of the nature and concentration of acid precipitators on the size of sulfur nanoparticles was established. Optimal conditions for the formation of sulfur nanoparticles were determined. It is experimentally proved that sulfur nanoparticles and its dispersion with different alcohols at the early stages of germination of wheat shoots and grains exhibit biological activity. The optimal concentration of sulfur to stimulate the growth of shoots and roots of wheat was established.

Keywords: sulfur nanoparticles, acid deposition, calcium polysulfide, sizes, dispersions of nanospheres.