

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет»
Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан Научно-исследовательский технологический институт гербицидов Академии наук Республики Башкортостан

На правах рукописи

Хусаинов Азат Наилевич

Физико-химические закономерности образования наночастиц серы,
полученных методами измельчения и химического осаждения

специальность 02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.т.н. И.А. Массалимов

Уфа – 2015

Содержание

1.	ВВЕДЕНИЕ.....	4
1.1.	Актуальность работы.....	4
1.2.	Цель работы.....	5
1.3.	Научная новизна работы.....	6
1.4.	Практическая ценность работы.....	7
2.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
2.1.	История применения серы	8
2.2.	Товарные и препаративные формы серы	11
2.3.	Типы мельниц используемые для измельчения и механической активации	14
2.4.	Полисульфидные растворы, история применения	19
2.5.	Способы химического осаждения наночастиц серы	30
3.	МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	36
3.1.	Измельчительные устройства, использованные в работе	36
3.2.	Анализ образцов с помощью дифференциального сканирующего калориметра	36
3.3.	Измерения размеров частиц	38
3.3.1.	Измерения размеров частиц серы оптическими методами.....	38
3.3.2.	Измерения размеров и формы частиц с помощью зондового микроскопа и сканирующего туннельного микроскопа	42
3.4.	Измерения структурных характеристик частиц с помощью рентгеновского дифрактометра	44
3.5.	Метод получения полисульфидных растворов.....	46
3.6.	Получение порошка наноразмерной серы.....	47
3.7.	Способы обработки пористых материалов, раствором полисульфида кальция.....	50
4.	РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	52
4.1.	Результаты измельчения серы.....	52

4.1.1.	Анализ размеров частиц серы.....	52
4.1.2.	Рентгеновский анализ частиц серы.....	58
4.1.3.	Термический анализ частиц серы.....	64
4.2.	Получение полисульфидных растворов и их свойства.....	69
4.3.	Образование высокодисперсных частиц серы при химическом осаждении из водных растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов	75
4.3.1.	Выделение высокодисперсных частиц серы разбавлением водных растворов полисульфидов	75
4.3.2.	Выделение высокодисперсных частиц серы смешиванием водных растворов полисульфидов с растворами кислот	84
4.3.3.	Обсуждение результатов.....	99
5.	РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ.....	109
5.1.	Пропитка строительных материалов составом на основе полисульфида кальция	110
5.2.	Образование наноразмерных покрытий из частиц серы и их влияние на водопоглощение и механические характеристики строительных материалов	119
6.	ВЫВОДЫ.....	123
7.	ЛИТЕРАТУРА.....	125

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Актуальность работы.

История применения серы уходит в глубокую древность и уже на заре цивилизации использовались бактерицидные свойства серы в виде серных мазей. Раннему использованию серы способствовало нахождение ее в природе в самородном состоянии. И по мере развития промышленности потребность в элементной сере, в качестве сырья для получения многочисленных химических продуктов непрерывно возрастало. И в настоящее время элементная сера входит в пятерку наиболее широко используемых химических продуктов, но несмотря на это обстоятельство в связи с наличием на рынке серы значительного количества избыточной серы актуальна проблема изучения её физико-химических характеристик для создания новых химических продуктов на её основе.

В настоящее время основное количество серы расходуется на производство серной кислоты (90%), находит широкое применение в промышленности в качестве вулканизирующего агента и в сельском хозяйстве в качестве фунгицида и удобрений.

Несмотря на широкий диапазон и объемы применения серы на настоящее время производство серы значительно превышает ее потребление, и существование такой диспропорции прогнозируется, по крайней мере, до 2015 - 2020 гг.

Между тем спрос на основные виды серной продукции стабилизировался, а в ряде направлений имеет тенденцию к уменьшению благодаря внедрению новых технологий. В этой ситуации остро стоит проблема утилизации все возрастающих объемов серы. Наиболее перспективными направлениями являются исследование физико-химических закономерностей образования наночастиц серы и разработка на их основе новых материалов, цена которых заметно превышает цену самой серы как сырья, и расширение использования серы в нетрадиционных материалоемких сферах.

Ценные специфические свойства серы - гидрофобность, бактерицидные и связующие свойства, низкая токсичность, хемостойкость в кислых средах - создают неплохие предпосылки для решения вышеуказанной проблемы. Однако су-

ществуют и ограничения, связанные с хрупкостью серы ограничивающее ее применение, плохой совместимостью серы с различными химическими веществами, трудной растворимостью, специфическим запахом и др. Множество аллотропных модификаций и кристаллических форм серы, химическая инертность при атмосферных условиях, зависимость свойств от способа получения, содержания примесей и условий хранения вносят дополнительные затруднения при работе с серой.

В тоже время указанные ограничения могут быть использованы в качестве преимуществ. Например, химическая инертность при атмосферных условиях позволяет использовать серу в качестве инертного наполнителя или связующего для строительных материалов. Трудная растворимость в различных средах особенно в водной среде позволяет использовать серу в различных конструкционных материалах.

Работа выполнялась на кафедре неорганической химии ФГБОУ БашГУ при поддержке гранта РФФИ № 12-03-97034р_поволжье_a и в «лаборатории инноваций по изучению минерального сырья» ГБУ РБ «НИТИГ АН РБ» в соответствии с государственными научно-техническими программами АН РБ: «Создание и модернизация химических технологий и материалов для инновационного развития экономики Республики Башкортостан» и «Химические технологии и новые материалы для инновационного развития экономики Республики Башкортостан». Работа также поддержана программой целевого финансирования Республики Казахстан «Разработка новых методов получения наночастиц серы для создания технологий производства препаратов различного функционального назначения».

1.2. Цель работы.

Изучение структурных и термических характеристик механически активированной серы, оптимизация процесса синтеза полисульфидов, полученных с использованием механически активированной элементной серы, исследование физико-химических закономерностей образования наночастиц серы из растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также в порах неорганических материалов в виде гидрофобного покрытия.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести анализ влияния механической активации различными способами на размеры частиц, термические и структурные характеристики серы;
- изучить процесс получения концентрированных растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов в водных средах;
- исследовать процесс образования наночастиц серы из полисульфидных растворов и возможность регулирования их размеров;
- изучить структурные и термические характеристики наноразмерной серы;
- на основе результатов исследований решить задачу создания наноразмерных, гидрофобных покрытий в порах важнейших строительных материалов.

Решение поставленных задач в научном плане обеспечивается комплексным анализом влияния механической активации на геометрические размеры, структурные и термические характеристики серы, изучением процесса образования полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов с применением механически активированной серы. Исследованием механизма образования наночастиц серы из полисульфидных растворов, динамики изменения размеров частиц от концентрации серы, pH среды и природы металла полисульфида. Исследованием процесса формирования наноразмерных водоотталкивающих покрытий из наночастиц серы в порах неорганических материалов.

1.3. Научная новизна.

1. Установлены зависимости в распределениях частиц по размерам, структурном и термическом состояниях дисперсных частиц серы, полученных механической обработкой и химическим осаждением из растворов полисульфидов.
2. Установлено, что использование механически активированной серы позволяет улучшить условия протекания реакции синтеза растворов полисульфида кальция.
3. Выявлены закономерности образования наночастиц серы в водных средах, дальнейшей их эволюция в более крупные образования, условия стабилизации размеров частиц на уровне 20-25 нм, определены условия выделения порошка наночастиц серы смешиванием водных растворов полисульфидов и кислот.

4. Установлено, что в результате пропитки пористых неорганических материалов полисульфидными растворами на поверхности пор образуется покрытие из наночастиц серы, придающее материалам водоотталкивающие свойства.

1.4. Практическая ценность работы.

1. Разработан метод получения водоотталкивающих составов на основе концентрированных водных растворов полисульфидов щелочноземельных металлов, показана эффективность последних в качестве средств защиты строительных материалов.

2. Разработан метод химического осаждения порошка наночастиц серы который может быть использован для получения эффективных антимикробных препаратов для медицины и в сельского хозяйства.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1. История применения серы.

Сера является неметаллом, ее можно встретить в виде самородного вещества, а также в виде соединений. Она не имеет вкуса и запаха, нерастворима в воде, и часто встречается в виде желтых кристаллов или массивных образований. Это один из самых распространенных элементов найденных в чистом кристаллическом виде. Самородная сера обычно встречается в виде месторождений, которые являлись в течение длительного времени основным источником серы. На сегодняшний день наибольшее количество элементарной серы содержится в виде серосодержащих соединений в сочетании с другими элементами. Наибольшее количество серы встречается в виде сульфидов: меди, железа, свинца и цинка, а также и сульфатов бария, кальция, магния и натрия.

Следует отметить, что ранние цивилизации удовлетворяли свои потребности легко доступной самородной серой, покрывавшей поверхность кратеров действующих и потухших вулканов. Сера использовалась египетскими жрецами за 2000 лет до н.э. для окуривания ее парами помещения культовых залов. Цивилизации, существовавшие до римской империи, использовали "кирпичи" из серы в качестве фумиганта, отбеливающего вещества, и ладана в религиозных обрядах. Римляне использовали серу или дым от ее сжигания в качестве инсектицида и для очищения воздуха в комнатах, где проводили лечение больных. Греки и римляне использовали серу в пиротехнических целях, а также для изготовления смесей серы со смолой, канифолью, асфальтом и другими горючими веществами для применения в военных целях. В Китае (557 - 479 до н.э.) путем смешивания серы с другими веществами был получен порох, рецепты изготовления его впоследствии дошли до Европы. Начиная с XIII века европейцам для производства пороха требовалось все большее количество серы. Но самым большим стимулом в промышленном использовании серы стало рождение промышленной химии в XVIII веке для которой серная кислота стала самой важной и востребованной минеральной кислотой. Все нарастающее применение серной кислоты не удовлетворялось серой добываемой из месторождений обычными методами. В течение XIX века,

95% производств в мире, использующих серу, потребляли серу из сицилийского месторождения, но монополистическая практика и высокие цены, в конечном счете, вынудили индустриальных потребителей искать новые предложения.

В конце XIX века инженером Фрашом (Frasch) был изобретен метод, который позволил извлекать самородную серу из подземных месторождений путем обработки серы перегретым паром, который расплавлял серу и доставлял ее на поверхность. Процесс Фраша сделал доступными крупные подземные месторождения серы, расположенные в США, Канаде, Японии, Франции, Польше и Мексике. Вулканические отложения в настоящее время эксплуатируются в Индонезии, в Чили и в других частях Южной Америки.

Но, начиная с 70-х годов XX века ситуация коренным образом поменялась. Самым крупным источником серы стали нефть и газ, из которых в процессе сероочистки выделяли элементную серу. В настоящее время сера превратилась в один из основных материалов промышленного производства, она входит в пятерку наиболее употребляемых в промышленности продуктов наряду с нефтью, газом, углем и поваренной солью. В настоящее время сера используется для производства пороха, спичек, фосфатов, инсектицидов, фунгицидов и др.

Основным потребителем серы является химическая промышленность. Примерно половина добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты, роль которой в химической промышленности велика. Чтобы получить 1 т серной кислоты, нужно сжечь 300 кг серы. Большое количество серы расходуется на производство черного пороха, сероуглерода, различных красителей, светящихся составов и бенгальских огней. Значительную часть мировой добычи серы поглощает бумажная промышленность. Для того чтобы произвести 1 т целлюлозы, нужно затратить более 100 кг серы. В резиновой промышленности сера применяется для превращения каучука в резину.

Состав, распределение и энергия связей $\text{—C—S}_n\text{—C—}$ определяют многие важнейшие физико-механические свойства вулканизированных материалов. Если к каучуку присоединяется 0,5—5% серы, то образуется мягкая резина (автомобильные покрышки, камеры, мячи, трубки и т. д.). Присоединение к каучуку 30—

50% серы приводит к образованию жесткого неэластичного материала - эбонита. Он представляет собой твердое вещество и является хорошим электрическим изолятором.

Сера является основным компонентом в производстве многих продуктов, но особенно удобрений. Около половины серы в США – самом промышленно развитом государстве – идет на производство удобрений. Сера и серная кислоты столь необходимы для их производства, что их спрос может быть использован в качестве точного индикатора деловой активности страны. Наряду с использованием серы для производства серной кислоты, а также всевозможных химических продуктов значительное ее количество используется в элементарном состоянии для получения средств защиты растений.

К настоящему времени имеется огромное количество отечественной и зарубежной литературы, посвященной изучению свойств серы и направлений ее применения. Наряду с научными статьями издано значительное количество монографий, в которых обобщаются достигнутые результаты. Среди отечественных изданий следует отметить монографию [1], в которой рассмотрены химические свойства серы, методы идентификации, отделения и определения элементов (химические, физико-химические и физические). Монография предназначена для широкого круга химиков научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, для преподавателей, аспирантов и студентов вузов. Содержательными являются монографии [2-4], в которых рассмотрены вопросы технологии переработки нефтегазовой и природной серы различными методами. Из последних работ следует особо выделить монографию Ю.А. Сангалова [5], посвященную актуальным вопросам переработки серы, разработки разнообразных товарных и препаративных форм серы. В ней изложено современное состояние проблемы серы, связанное с ее перепроизводством в нефтегазовом секторе промышленности многих нефте- и газодобывающих стран, представлены современные направления применения серы. Избыток серы ее дешевизна делает ее привлекательной для разработки новых направлений ее применения, поэтому сера всегда находится в центре внимания

широкого круга исследователей [6-12]. Имеются также диссертации, направленные на расширение возможностей применения элементной серы [13,14]

Значительное число работ, обобщающих опыт исследования и применения серы, имеется и в зарубежной литературе [15-19]. Одной из наиболее значительных и объемных по содержанию является работа [15]. Эта книга интересна научным сотрудникам и инженерам, написана в ясном и кратком стиле автором, который стремится представлять академическое содержание, таким образом, чтобы оно было интересно и понятно широкому кругу читателей. Автор [15] указывает, что нефть и природный газ должны пройти стадию сероочистки прежде, чем они будут использованы в качестве энергоносителей. Это обстоятельство привело к тому, что на рынке появилось огромное количество дешевой серы.

Ниже рассматриваются наиболее распространенные товарные формы серы, а также возможности применения одной из препаративных форм серы в одной перспективной области – строительной индустрии.

2.2. Товарные и препаративные формы серы

Товарными формами являются продукты, которые непосредственно отпускаются с предприятия. Для серы товарными формами являются: комовая, гранулированная, жидкая, молотая, чешуируванная, в отливках (черенковая) и особой чистоты.

В процессе использования во многих случаях товарным формам серы необходимо придать определенные свойства, в результате возникают препаративные формы: коллоидная, смачивающийся порошок, "известково-серный отвар", механо-активированная, полимерная композиционная и ультра-сера [5].

Отдельно можно отметить механоактивированную серу [20-22], которая получается в процессе механической активации серы в дезинтеграторе или центробежной мельнице и которая имеет высокую реакционную способность, позволяющую проводить химические реакции с участием серы с большей эффективностью.

Но, как отмечается в [5], основной формой получаемой в процессе сероочистки нефти и газа является комовая сера которую производят нефти и газоперерабатывающие заводы, находящиеся в городах: Кириши, Москва, Нижнекамск, Новокуйбышевск, Уфа, Омск, Пермь, Саратов, Томск и Ярославль. Дальнейшая переработка комовой серы в большинстве случаев сводится к дроблению массивных кусков серы в порошок удобный для дальнейшего использования для проведения процессов вулканизации или приготовления препаративных форм средств защиты растений и др.

При измельчении серы нужно учитывать особенности ее реакции на ударные воздействия и возникающие при этом сложности.

Сложности помола серы заключаются в следующем: при ударе шаром частицы трескаются - разрушаются, но так как температура плавления серы очень низкая, при нагреве и уплотнении она обратно превращается в комки, которые склеиваются в шары. Если удары очень слабые, то процесс измельчения становится длительным и неэффективным. Если использовать охлаждение, то технологический процесс становится довольно дорогим. Если измельчение проводить в жидкости - то после этого необходимо от нее избавляться, что приведет к ее агломерации. При помоле в проточных системах та же ситуация - при высокой скорости сера просто оплавится и начнет слипаться. При низкой скорости измельчение практически не происходит, а выход продукта слишком мал. Измельчение серы в обычной воздушной среде может привести к взрыву.

Отчасти проблемы связанные с измельчением серы решают введением в небольших количествах (0,005-0,01%) в комовую серу перед ее застыванием легко разлагающихся веществ при температурах ниже температуры плавления серы, т. е. при $T \leq 120^{\circ}\text{C}$. В качестве таких веществ, облегчающих способность к измельчению, могут быть использованы соли аммония, например, углекислый аммоний. Еще одной проблемой при проведении процесса измельчения является комкование серы – при ее измельчении, например, в шаровой или другой мельнице, использующей в качестве мелющих элементов шары, сера налипает на поверхность шаров и стенки барабана, тем самым снижая качество измельчения.

Для предотвращения этого явления добавляют так называемые диспергаторы – каолин или аэросил и другие вещества в количестве 1-5% от массы серы. При проведении процесса измельчения было замечено, что уменьшение размеров частиц серы до 5 мкм приводит к увеличению смачиваемости серы водой. Этот факт является весьма замечательным, так как образуется тонкодисперсный смачивающийся порошок серы пригодный для применения в сельском хозяйстве в качестве фунгицида и акарицида.

Наиболее распространенной формой измельченной серы используемой в Российской Федерации является «Сера газовая молотая ГОСТ 127.4-93». Применяется она до сих пор в качестве вулканизирующего агента в шинной и резинотехнической промышленности. Сырьем для помола является сера газовая комовая сортов 9998, 9995, 9990, вырабатываемая по ГОСТ 127,1. Помол осуществляется "сухим" или "мокрым" способом с последующем рассевом или сепарацией. В зависимости от выбранной технологии помола в сырье добавляются специальные добавки в количестве не более $(0,5 \pm 0,1)\%$ от общего веса, способствующие проведению самого помола и обеспечивающие безопасный транспорт, погрузочно - разгрузочные работы и хранение продукции (в частности - уменьшение слеживаемости). К таким добавкам относятся: аэросил - по ГОСТ 14922 или сажа белая - по ГОСТ 18307, а также каолин, бентонит и др.

Используется также сера газовая молотая в виде смачивающего порошка ГОСТ 127-5-93 в сельском хозяйстве. Дисперсии и пасты содержат 50-73% серы. Отдельным пунктом следует упомянуть использование серы в агрокомплексе в качестве добавок в корма животным, для улучшения качества молока, шерсти, пера и антипаразитарные средства. Например, при скармливании дойным коровам суточная доза серы может достигать 30 г. Особо чистая сера нашла свое применение в медицине, фармакологическое действие которой заключается как антигельминтное (противоглистное) и антисептическое (обеззараживающее) средство. Необходимо отметить также применение серы молотой природной для вулканизации изопреновых, бутадиеновых и многих сополимерных каучуков с высокой степенью неопределенности.

В Советском Союзе наибольшее распространение получили три вида препаративной формы серы, изготавливаемые по техническим условиям [23-25], с использованием молотой или газовой серы. В качестве диспергаторов наряду с перечисленными каолином и аэросилом добавляли соли лигносульфокислот, а в качестве смачивателей использовали широко распространенные алкиларилловые эфиры полиэтиленгликолей ОП-7 или ОП -10.

Препаративные формы широко использовались в растениеводстве для защиты растений от грибковых заболеваний и растительных клещей, перед употреблением они разводились водой, рабочие растворы обычно содержали серу в количестве 1-2%. Не утратили своего значения препаративные формы серы [23-25] и по сей день, хотя в последнее время проводятся работы направленные на получение более дисперсных субмикронных форм серы [26-31].

Известно, что при измельчении в различных устройствах получают серу в диапазоне от 5 до 50 мкм. В связи с этим, в данной работе проведен анализ результатов измельчения серы в центробежной и шаровой мельницах.

Результаты измельчения серы, изменения ее структурных характеристик, а также процессы получения полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов приведены ниже в главе 4.

2.3. Типы мельниц используемые для измельчения и механической активации.

В зависимости от формы и вида рабочего органа и скорости его движения мельницы делятся на тихоходные (барабанные), среднеходные (роликовые, валковые, кольцевые) и быстроходные (молотковые, пальцевые, вибрационные и аэродинамические).

В барабанных мельницах барабан цилиндрической или цилиндроконической формы, заполненный наполовину объема мелющими телами, вращается вокруг своей геометрической горизонтальной оси. Исходный материал загружается в одном конце барабана, а продукт измельчения разгружается в другом обычно через полые цапфы в торцевых крышках барабана. При вращении барабана сво-

бодно движущиеся мелющие тела измельчают материал ударом, истиранием и раздавливанием. Мелющие тела — чугунные и стальные шары, чугунные или стальные цилиндрики («цильпекс»), стальные круглые стержни длиной, равной длине барабана, кремневая или рудная галька, крупные куски измельчаемой руды.

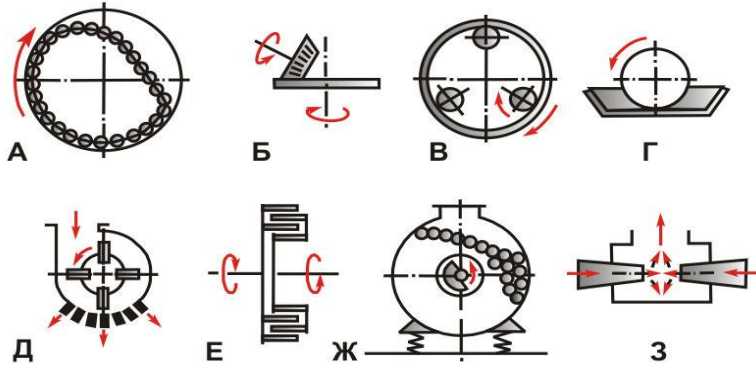


Рис. 2.3.1. Схемы мельниц: а - барабанной; б - роликовой; в - кольцевой (планетарная); г - бегуны; д - молотковой; е - пальцевой (дезинтегратор); ж - вибрационной; з - струйной.

В соответствии с этим различают шаровые, стержневые, галечные, рудногалечные и мельницы самоизмельчения. Барабанные мельницы изготавливаются для сухого или мокрого измельчения. Для получения продукта заданной крупности барабанные мельницы обычно сопрягаются с классификаторами (или гидроциклонами, воздушными сепараторами), разделяющими материал, выходящий из мельниц на

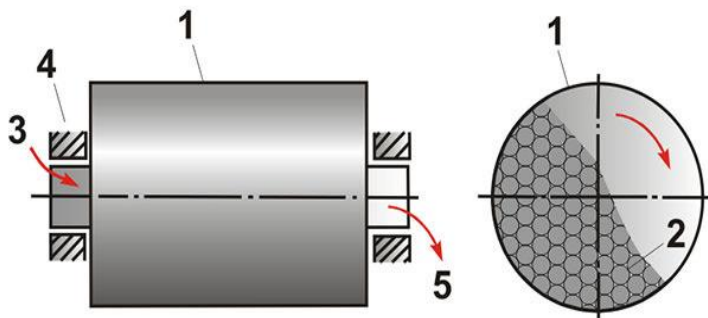


Рис. 2.3.2. Барабанная мельница (шаровая): 1 - барабан; 2 - дробящие тела (шары); 3 - загрузка исходного материала; 4 - подшипники; 5 - разгрузка измельченного материала.

мелкий (готовый) и крупный, возвращаемый в ту же мельницу на доизмельчение. Принцип действия шаровой мельницы известен свыше 150 лет. Барабанные мельницы применяются с 1880-х, широко распространены с 1910-х. Мельницы самоизмельчения больших диаметров разрабатывались в 1930-х, но в промышленности применяются с 1950-х. Барабанные мельницы применяются при обогащении полезных ископаемых, в производстве цемента, для приготовления каменноугольного пылевидного топлива, в химической и металлургической промышленности.

Среднеходные мельницы применяются для сухого измельчения мягких и средней твердости материалов (углей, цементного сырья, фосфоритов, графита, серы, талька, минеральных красок). Используются среднеходные мельницы: роликовые, валковые, кольцевые, фрикционно-шаровые, бегуны. Основные патенты на среднеходные мельницы разных типов относятся к 1860—90-м.

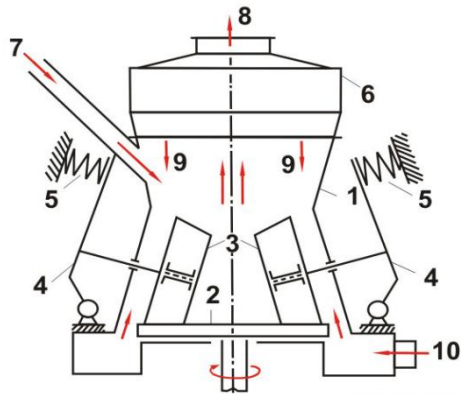


Рис. 2.3.3. Роликовая среднеходная мельница: 1 - корпус; 2 - мелющее кольцо; 3 - ролик; 4 - нажимной рычаг; 5 - нажимная пружина; 6 - воздушный классификатор; 7 - подача измельчаемого материала; 8 - измельченный продукт; 9 - крупный продукт классификатора; 10 - подача воздуха.

Роликовая мельница изобретена Шранцем в Германии в 1870. Роликовая среднеходная мельница состоит из герметичного корпуса и вращающегося в нем горизонтального мелющего кольца, к которому прижаты пружинами два ролика. Исходный материал подается на мелющее кольцо и при его вращении раздавливается роликами. Мельница работает в замкнутом цикле с воздушным классификатором, расположенным непосредственно над ней; циркуляция воздуха создается вентилятором [32,33].

Для измельчения хрупких материалов (минералы, песок, уголь, сухая глина и др.) применяются ударные пальцевые мельницы — дезинтеграторы.

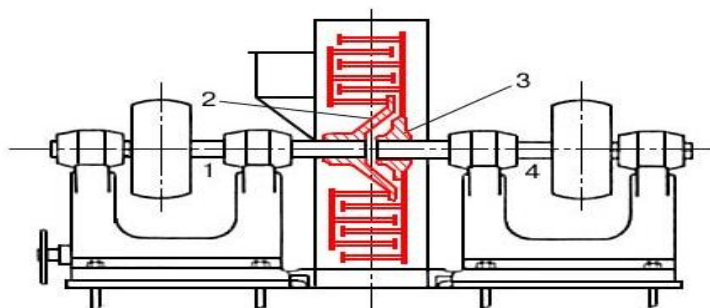


Рис. 2.3.4. Схема дезинтегратора: 1, 4 – валы; 2, 3 – роторы с пальцами.

Дезинтегратор (стержневая дробилка) — машина для измельчения хрупких и малоабразивных материалов (угля, гипса, серы, торфа, древесины); состоит из цилиндрических стержней, насаженных на 2 ротора, которые вращаются в противоположные стороны.

Центробежная мельница (дисмембратор) также как и дезинтегратор [34,35] состоит из двух дисков с пальцами (билами), которые расположены на каждом диске по кругу в несколько рядов перпендикулярно плоскости вращения, образуя корзины. Но отличие от дезинтегратора у центробежной мельницы вращается только один из дисков, а второй покоится (рис. 2.3.5.).

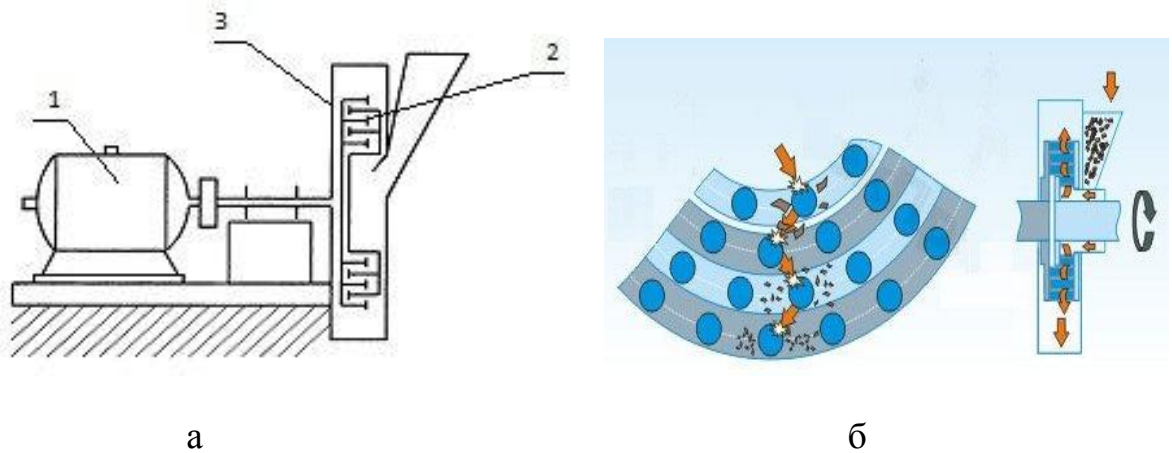


Рис. 2.3.5. Центробежная мельница: (а) - схема центробежной мельницы: 1 – привод; 2 – мелющие органы – билы; 3 – корпус, (б) - схема движения частиц

Пальцы одной корзины располагаются между двумя рядами пальцев другой, пальцы могут иметь различную форму: круглую, прямоугольную, либо другой сложной формы. Диски корзин дезинтегратора надеты на валы, расположенные на одной геометрической оси, каждый с самостоятельным приводом в виде электродвигателя.

Размалываемый материал поступает в центробежную мельницу через специальное отверстие, расположенное вблизи оси вращения. Зерно порошка, коснувшись пальцев первого от центра ряда пальцев, получает соответствующую этому ряду скорость и центробежной силой выбрасывается с траектории этого ряда пальцев (рис. 2.3.5. б).

Частица, имея одно направление с вектором скорости того пальца, с которого она ушла, пересекает траекторию второго ряда пальцев, движущегося в дезинтеграторе противоположном направлении. Получая удар о палец второго ряда, она отскакивает от него, меняя вектор скорости, и выбрасывается с траектории второго ряда пальцев дальше, пересекая траекторию третьего ряда. Такое пере-

менно-противоположное движение частиц порошка и их размельчение продолжается до тех пор, пока частицы не покинут дезинтегратор. В современных конструкциях дезинтеграторов и центробежных мельниц достигаются высокие относительные скорости (порядка 200-400 м/с) движения пальцев из соседних рядов в результате в дезинтеграторе реализуются высокие интенсивности механической обработки.

В центробежной мельнице и дезинтеграторе пальцы расположены таким образом, что частицы не могут проскочить (теоретически) через траекторию следующего ряда, не ударившись о какой-нибудь палец этого ряда. Первые же испытания указанных устройств показали, что при высоких скоростях вращения роторов можно добиться измельчения вещества до микронных размеров в результате уже однократного измельчения. В центробежной мельнице и дезинтеграторе во время работы образуются интенсивные воздушные потоки и вихри, способствующие гомогенизации смесей, если через них пропускаются одновременно все компоненты смеси. Детальные расчеты параметров дезинтегратора (скоростей соударений частиц, величин локальных давлений, возникающих при контактной области соударяющихся частиц, скоростей вращения роторов, оптимального расположения пальцев и др.) проведены в работе [36-39]. Широкое распространение получили дезинтегратор и центробежная мельница в качестве скоростного измельчительного устройства в различных областях [40-47].

Для достижения высокой степени дисперсности вещества применяется оборудование, в котором измельчение материала происходит до образования большой поверхности. В работе были использованы три вида мельниц, дающих тонкий помол: роликовая, шаровая, и центробежная.

Как уже отмечалось в [33] механические напряжения в роликовых и шаровых, создаются по механизму стесненного удара, а в дезинтеграторе и центробежной по механизму свободного удара. Каждая из вышеперечисленных мельниц обладает своими параметрами, возможностями и характером механического воздействия и, соответственно, используется для обработки различных материалов. Наиболее распространенным устройством, в котором соударения происходят в

режиме свободного удара, являются дезинтегратор и центробежная мельницы, в большинстве случаев они используются в качестве скоростного измельчительного устройства. А самым распространенным измельчительным устройством работающего по механизму стесненного удара является шаровая мельница. Именно эти два представителя многочисленного семейства измельчительных устройств, а именно центробежная и шаровая мельница были использованы для сравнения возможностей измельчения элементной серы.

2.4. Полисульфидные растворы, история применения.

История применения дисперсной серы, полученной из полисульфида кальция, или как называют этот продукт в Европе и США «lime sulfur» (дословно по-русски «известковая сера» или как принято в было в СССР и позднее, а России «известково-серный отвар»), начинается в XIX-ом столетии.

Грюзо первый описал, процесс получения полисульфида кальция путем кипячения смеси серы и гашеной извести. Впоследствии, начиная с 1880 года, препарат распространился на Американский континент, особенно большой распространение он получил в Калифорнии, что связано с высокой эффективностью его при борьбе с грибковыми заболеваниями винограда, главным образом с оидиумом. Так как препарат обладает щелочными свойствами, перед обработкой его разбавляют водой до концентраций 0,5-2% и опрыскивают растения. Но широкое распространение, по существу заново был открыт препарат после 1906 г. когда Гордли (Gordly) в штате Орегон установил чрезвычайную эффективность весенней обработки, когда провел обработку растений препаратом в более концентрированном (порядка 10%) виде в момент, когда еще отсутствуют листья, которые могли получить ожог. Возможность использования высоких концентраций препарата без вреда для растений позволяет обеспечить их эффективную защиту от грибковых заболеваний и растительноядных клещей. Из-за своей высокой эффективности она получила название «искореняющей». С этого момента начинается новая эпоха использования препарата для защиты растений. В настоящее время

используются два вида «искореняющей» обработки ранней весной и поздней осенью.

Действие полисульфида кальция основано на бактерицидных свойствах серы, которая появляется при разрушении полисульфида кальция в момент разбавления его перед применением. Сера является в полисульфиде кальция, единственным токсическим элементом по отношению к патогенам. Сера в состоянии убивать, патогены (грибки) через прямой контакт или своими испарениями. Фунгицидная активность серы объясняется способностью выделять пары элементарной серы, которая проникает в споры и мицелий гриба благодаря растворению в липидах клетки. Способность серы убивать споры грибов своими испарениями делает серу весьма эффективным фунгицидом. Существует также точка зрения, что бактерицидное воздействие на патогены, оказывает сероводород, который образуется при разрушении полисульфида [48].

Следует отметить, что сама сера является токсичной для определенных частей растений, а присутствие кальция в полисульфиде кальция приводит к смягчению фитотоксичности серы. Это обстоятельство наряду с другими преимуществами (высокая дисперсность, более прочное закрепление на поверхности растений) серы, полученной из полисульфида кальция, делает препарат весьма привлекательным для использования его в качестве биологически активного вещества.

На протяжении многих лет этот препарат используется в качестве фунгицида и рекомендации к его применению приведены во многих книгах и руководствах для фермеров и садоводов, изданных в начале прошлого века, и переиздаваемых и по сей день [49,50]. Присутствует этот препарат и в отечественной литературе [51,52]. Существуют работы, в которых проводится сравнение действия порошкообразной серы и серы высаженной из полисульфида кальция. Например, в [52] указывается, что применение полисульфида кальция более эффективно по сравнению с применением порошка коллоидной серы, особенно при низких температурах.

Изучение данного направления является актуальным в связи с возросшим уровнем техногенного загрязнения биосферы, в том числе и в сельском хозяйстве,

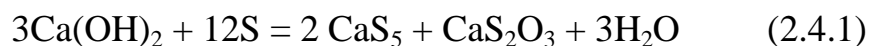
производство растениеводческой продукции должно опираться на мобилизацию всех, прежде всего, экологически безопасных ресурсов, определяющих продуктивность растений. Адаптивные технологии позволяют стабилизировать на высоком уровне продуктивность культур, снизить зависимость ее продуктивности от факторов внешней среды, обеспечить уменьшение пестицидного прессинга.

Полисульфиды это многосернистые соединения общей формулы Me_kS_n . В структуре этих соединений имеются цепи атомов $-S-S_{(n)}-S$. Известны многочисленные полисульфиды водорода, общей формулы H_2S_n , где n меняется от 2 до 23. Это желтые маслянистые жидкости, по мере увеличения содержания серы, окраска изменяется от желтой до красной. Полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов образуются при взаимодействии элементарной серы с соответствующим сульфидом (при сплавлении или в концентрированном растворе) или гидроксидом [53,54].

Наиболее известным из ряда полисульфидов является полисульфид кальция. Первое упоминание о применении полисульфида кальция для обработки растений касается его использования в 1833 год в Шотландии. Но первенство его открытия в 1851 приписывают Грюзо (Grison), главному садовнику Версаля, который распространил его для защиты растений от милды в широком масштабе. С тех пор как обработка «lime sulfur» получила широкую известность полисульфид кальция получил название «вода Грюзо» или по-английски «Grison Liquid», по-французски «Eau Grison». Полисульфид кальция применяется для различных целей и в каждом случае он получал, свое название: жидкость Флеминкса, антискабин, сулка кальция полисульфид и др.

Этот же раствор применяется в медицине для лечения кожных заболеваний и здесь он получил названия: жидкость Флемингса, антискабин. Таким образом, полисульфид кальция является эффективным препаратом и имеет широкое применение в сельском хозяйстве, в качестве средства защиты растений и в медицине для лечения кожных заболеваний человека и животных, косметике он входит в состав разнообразных мазей и кремов. Внешне он представляет собой прозрачную жидкость вишневого цвета, густота окраски которой зависит от плотности рас-

твора. Молекулы полисульфида кальция растворены в воде и имеют формулу CaS_x , где x - число атомов серы в молекуле, величина (x) может меняться в интервале от 2 до 7, но чаще всего она равна 4 или 5. Реакцию образования пентасульфида кальция CaS_5 из трех молей гидроксида кальция и 12-ти молей серы можно записать в виде:



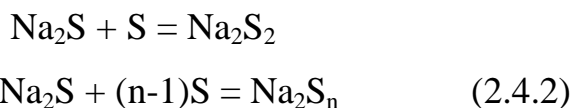
Полисульфид кальция применяется в виде водных растворов, но его можно выделить в виде сухого порошка, выпариванием в роторном испарителе или использованием распылительной сушилки, но порошок не устойчив для длительного хранения и при выдерживании на воздухе распадается постепенно на элементную серу и карбонат кальция. В классификаторе химических веществ указывается формула CaS_x , а в графе структура для всех неорганических полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов указывается, что структура не определена.

Несмотря на свою эффективность и приемлемую стоимость широкого распространения препарат на основе полисульфида кальция не получил ни в СССР ни в Российской Федерации, а за границей он известен как «Lime sulfur» и в настоящее время этот продукт в больших количествах производится широко известными фирмами в качестве фунгицида и акарицида и продается в различных формах – раствора, порошка и спрэя. Например, фирмы «AG Formulators» и «BSP AAG Formulators» предлагают 29% раствор полисульфида кальция под названием «Lime sulfur solution» [55,56], а фирма OR-CAL Inc. предлагает его в виде 28% раствора [57]. В СССР специалисты рекомендовали водный раствор полисульфида кальция [58,59] в качестве эффективного средства защиты растений, но препарат так и не вошел в список разрешенных для применения на территории СССР, не входит препарат в список разрешенных и сейчас на территории Российской Федерации.

Одной из первых работ посвященных получению высокодисперсной серы является статья Ламера [60] в которой он показал возможность выделения монодисперсного золя серы методом разбавления водой раствора серы в органическом растворителе и представил механизм их формирования, привел соотношение на-

чальной концентрации серы и количества воды. Так как процесс получения полисульфидных растворов представляет собой не тривиальную задачу, он привлекает внимание ученых и инженеров с точки зрения достижения высоких концентраций полисульфида [61-66]. Связано это с тем, что при образовании молекулы полисульфида в водном растворе гидроксида и частицы элементарной серы непременно образуется и тиосульфат и гидроокись соответствующего металла.

Поэтому для увеличения содержания в водном растворе полисульфида и уменьшение содержания примесей тиосульфата необходимо использовать автоклавную технологию или увеличивать отношение сера/металл [67-71]. Можно получить полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов сплавлением серы с сульфидами, например:

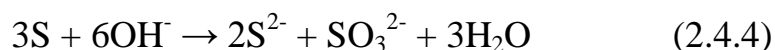


Но при этом нужно иметь в виду, что этот продукт нельзя перевести в водный раствор и получить водный раствор полисульфида, так как при смешивании твердого полисульфида натрия с водой последний распадается на гидроокись и серу.

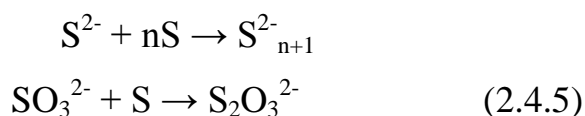
Наиболее распространенным из ряда полисульфидов является полисульфид кальция, он широко применяется в сельском хозяйстве, в качестве средства защиты растений и в медицине для лечения кожных заболеваний человека и животных, косметике он входит в состав разнообразных мазей и кремов. Молекулы полисульфида кальция растворены в воде и имеют формулу CaS_x , где (x) - число атомов серы в молекуле, величина (x) может меняться в интервале от 2 до 7, но чаще всего она равна 4 или 5. Реакцию образования пентасульфида кальция CaS_5 из трех молей гидроокиси кальция и 12-ти молей серы, как уже отмечалось в главе 2.3, можно записать в виде:



Процесс растворения серы в щелочах описан в работе [72]. Он включает стадию диспропорционирования



Образующиеся сульфид - и сульфит-ионы, являясь подобно гидроксид-ионам нуклеофильными, присоединяют серу с образованием двухзарядных полисульфид- и тиосульфат-ионов;



Неоднозначное толкование в литературе механизма диспропорционирования серы и роли участвующих в нем компонентов затрудняет оптимизацию и моделирование процесса растворения элементарной серы в щелочах. Существует две точки зрения на механизм реакции диспропорционирования.



Образующийся промежуточный продукт распадается по схеме



Авторы [72] придерживаются гидролитической концепции, согласно которой гидроксид-ион как нуклеофильный агент может разрывать кольца S8 и вследствие этого вызывать реакцию



Согласно второй концепции [73], сначала под воздействием нуклеофильного OH-иона активируется один атом серы, затем путем непосредственного присоединения еще одного гидроксид-иона образуется промежуточный комплекс, распадающийся по схеме

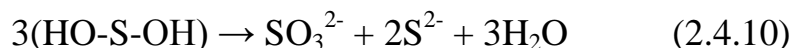
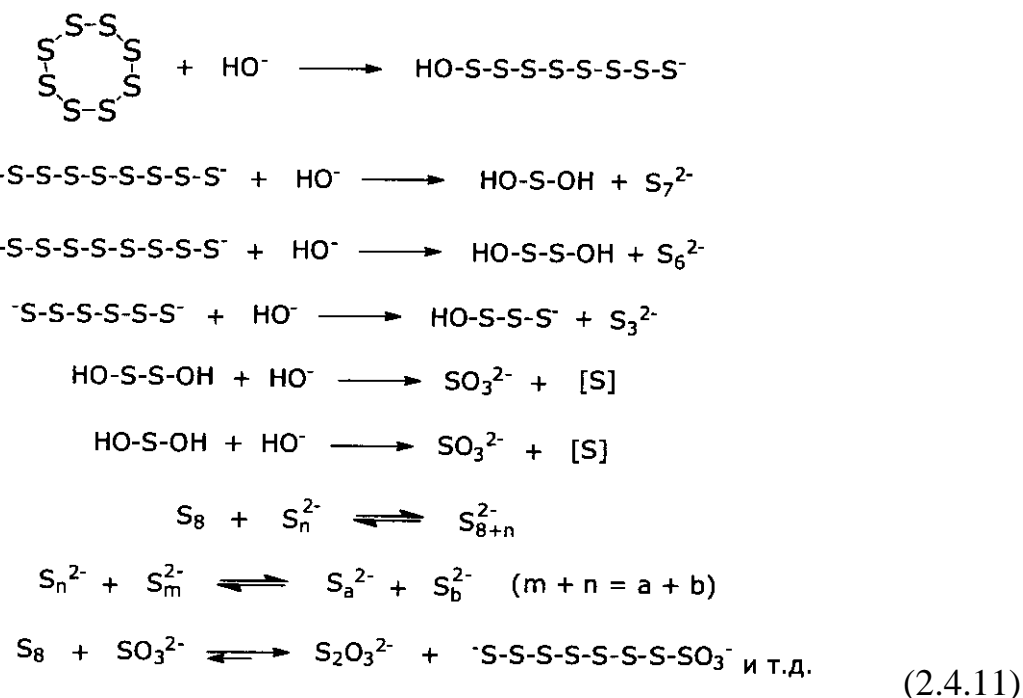


Таблица 2.4.1 Стандартный электродный потенциал, для серы при образовании полисульфидов и тиосульфатов [76].

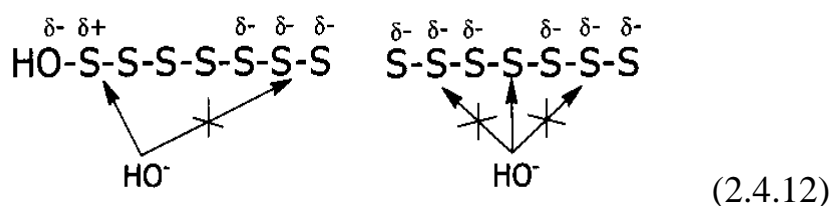
Образование полисульфидов	
	Стандартный электродный потенциал. n
$2S^{2-} = S_2^{2-} + 2e^-$	- 0,524
$3S_2^{2-} = 2S_3^{2-} + 2e^-$	- 0,506
$4S_3^{2-} = 3S_4^{2-} + 2e^-$	- 0,478
Образование тиосульфатов	
$2S^{2-} + 3H_2O = S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^-$	- 0,006

Однако такое толкование роли гидроксид-иона не объясняет ряда явлений, наблюдаемых в эксперименте, в частности, установленный позднее автокаталитический характер растворения серы в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [74] и в растворе гидроксида натрия [75].

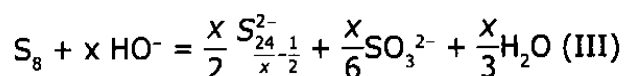
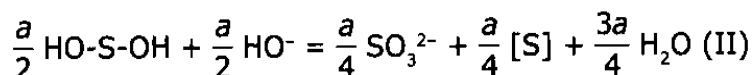
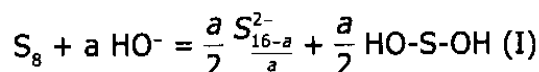
За внешней простотой реакции серы с гидроксидом изложенной в таблице 2.4.1 стоят сложные процессы, включающие реакции нуклеофильного замещения, диспропорционирования, присоединения и т.д. «Анатомию» синтеза проиллюстрируем следующими примерами:



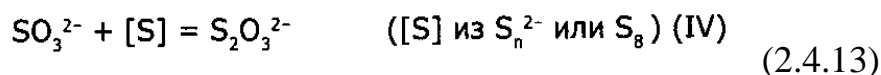
В упрощенной форме процесс можно разделить на три стадии. На первой - основными продуктами являются полисульфидные дианионы (S_n^{2-}) и сульфокислотная кислота (HO-S-OH) как следствие нуклеофильной атаки HO^- на S_8 , S_n^{2-} или гидроксиполисульфидные анионы (HOS_n^-). В последних двух случаях направление атаки HO^- , вероятно, определяется частично положительным зарядом атома серы в α -положении от атома кислорода и делокализацией отрицательных зарядов на концах полисульфидной цепи:



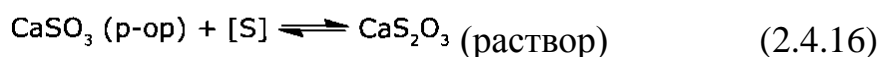
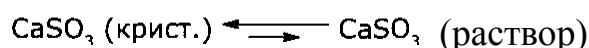
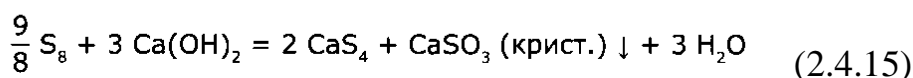
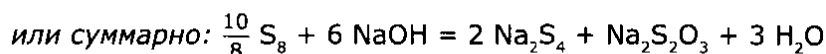
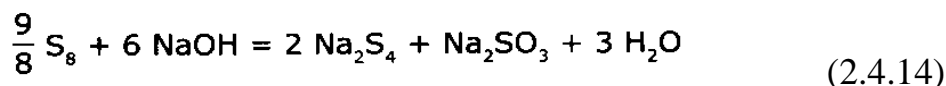
Уравнение первой стадии можно представить в общем виде (I). Вторая стадия - диспропорционирование HO-S-OH в щелочной среде по уравнению (II). Сумма I и II дает уравнение III, из которого наглядно следует отношение мольных количеств S_n^{2-} и SO_3^{2-} , равное двум, не зависящее от соотношения реагентов, и зависящая от последнего средняя степень сульфидности (n). На третьей стадии происходит образование $S_2O_3^{2-}$ реакцией SO_3^{2-} с S_8 или S_n^{2-} (уравнение IV).



$$(1/8 S_8 = [S], x = \frac{48a}{(32-a)})$$



Сложность процесса не ограничивается протеканием указанных химических реакций и, в целом, зависит от концентрации и соотношения реагентов, а также природы катиона. Если первые два фактора влияют в основном на среднюю степень сульфидности (вплоть до образования S^{2-} при недостатке серы), то природа катиона может отразиться на составе продуктов реакции. Ярким примером служит отличие реакций серы с гидроокисями натрия и кальция. Ниже приведены конкретные примеры реакций в соответствии с уравнениями III и IV для достаточно концентрированных растворов.



Для натриевых солей равновесие реакции между растворимым Na_2SO_3 и $[\text{S}]$, особенно в щелочных средах, сильно сдвинуто в сторону образования $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Из-за малой растворимости CaSO_3 лишь часть его превращается в растворимый CaS_2O_3 . Это обстоятельство является весьма существенным и нежелательным из-за опасности выделения сернистого газа в кислых средах при утилизации осадка CaSO_3 который зачастую воспринимается не как третий продукт реакции (физико-химическое следствие), а как смесь не прореагировавших компонентов и примесей в них (неполная конверсия). Отношение продуктов $\text{CaS}_2\text{O}_3/\text{CaSO}_3$ зависит от концентрации раствора и количества взятой серы - чем меньше концентрация продуктов реакции и больше избыток серы, тем меньше доля нерастворимого сульфита. Однако увеличение избытка серы приводит к ее присутствию в осадке, так как для данных условий средняя степень сульфидности n имеет ограничение «сверху» (например, для водных растворов с концентрацией CaS_n 20 % максимальное значение n не превышает 4,3-4,5). [5].

Процессы растворения серы в щелочных растворах достаточно много исследовались [72] и как уже отмечалось выше, предлагаются различные механизмы трансформации восьмичленного кольца молекулы серы в сульфид- и сульфит-ионы.

Практическая важность проблемы получения препаратов на основе серы привела к появлению многочисленных исследований посвященных также и исследованию их физико-химических свойств. В работе [61] рассматриваются спектры комбинационного рассеивания полисульфида натрия. Показано, что раствор Na_2S_4 нагретый выше 400°C при охлаждении образует стеклообразную массу. Отжиг этой массы при 124°C дает новую γ - кристаллическую фазу Na_2S_4 .

В [62] рассмотрены колебательные спектры различных щелочных полисульфидов K_2S_2 , $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot \text{NH}_3$, и K_2S_3 . Спектры комбинационного рассеивания указанных полисульфидов были проанализированы и сопоставлены с известными из рентгеновского анализа структурами. Оказалось, что и калиевые и натриевые полисульфиды имеют две α и β фазы. Показано что длина связи уменьшается с поляризационной силой катионов, а силовые поля, рассчитанные, для этих анионов

связаны, с длиной связи S-S. Фазовые превращения и стабильность этих соединений объясняется поляризационной силой катионов, которые остаются свободными для анионов в кристалле.

В [63] подробно исследованы КР и ИК спектры полисульфидов калия K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 и K_2S_6 . Рассмотрены возможности превращения K_2S_6 в $K_2S_5 + S$ происходящие при достаточно низких температурах вплоть до $150^\circ C$.

В [64] исследовано влияние катионов на длину связи, валентность, и угол скрученности анионов S_4^{2-} и S_5^{2-} в серии твердых щелочных тетра - и пента сульфидов, связывая их спектры КР с их известными структурами рентгена посредством анализа силового поля.

В [65] проведен дифференциально-термический анализ полисульфида натрия и было установлено изменение фазовой диаграммы. ДТА показал, что при нагреве смеси Na_2S и Na_2S_2 и Na_2S_4 в смеси с S_8 реакция образования Na_2S_5 происходит в области плавления серы.

В [66] указывается, что полисульфиды калия подробно рассмотрены в литературе, но в то же время информации о соответствующих соединениях натрия очень мало. В работе предлагается новый метод синтеза полисульфида натрия в жидком аммиаке основанный на реакции $2NaCl + K_2S_x \rightarrow 2KCl + Na_2S_x$ ($x=3,5,6$). Обсуждаются результаты электронной спектроскопии для химического анализа применительно к полученным полисульфидам.

В [78] Тартар показал, что при нагреве серы с водным раствором гидроксида калия и гидроксида кальция, получаем две молекулы полисульфида к одной молекуле тиосульфата и что трисульфид калия является основным полисульфидом, который образуется в первой реакции.

В данной работе рассматриваются процессы образования полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, с точки зрения повышения эффективности превращения элементной серы в полисульфидное состояние. При проведении любых химических превращений, важнейшим является увеличение выхода реакции, так как это обеспечивает большую эффективность процесса, а также уменьшает степень загрязнения окружающей среды. Проблема увеличения выхо-

да реакции стоит и в задачах синтеза полисульфидов, имеющих практическое применение, так как при образовании, например, полисульфидов щелочноземельных металлов выход реакции, как правило, невелик. При проведении реакции образования полисульфидов кальция и бария в водной среде, с использованием смеси гидроокиси и серы измельченной в промышленной, например роликовой мельницы около 30 - 40 % гидроокиси и серы выпадают в осадок и не вступают в реакцию, и, как правило, получаются водные растворы полисульфидов с низкой концентрацией. А в случае синтеза полисульфида магния реакция его образования в водной среде вообще не идет. В этих случаях необходимо повышать температуру и давление, при которых проводится реакция, но в этом случае необходимо использовать автоклавные технологии, что существенно усложняет процесс.

В данной работе для увеличения реакционной способности серы использован метод механической активации [79]. Известно [80], что можно создать благоприятные условия прохождения реакции в твердой и жидкой фазе с применением метода механической активации твердых реагентов. В задачах растворения серы в щелочных растворах для создания благоприятных условий образования полисульфидов необходимо использовать предварительно активированную элементную серу. Механическая активация серы в дезинтеграторе ранее использовалась для интенсификации процесса получения полисульфидов в [81] и было показано, что механическая активация серы, особенно в дезинтеграторе позволяет существенно увеличить выход реакции образования полисульфидов щелочноземельных металлов, а в случае получения полисульфидов щелочных металлов существенно ускоряется процесс их образования. Уравнение, описывающее процесс образования пентасульфида кальция из элементной серы и гидроокиси кальция описывается следующим уравнением (4.2.1):



Вторым по распространению среди неорганических полисульфидов является полисульфид натрия, он довольно широко используется в процессах неорганической химии, химии полимеров, переработке древесины и др. При использова-

нии в качестве исходных реагентов гидроокись щелочного металла, например, натрия и элементную серу, то можно записать аналогично (2.4.17):



Наибольшее практическое значение имеет полисульфид кальция, поэтому для него был исследован выход реакции в зависимости от разных условий.

2.5. Способы химического осаждения наночастиц серы.

Как уже отмечалось выше, ценные свойства серы широко используются в сельском хозяйстве, химической промышленности для получения серной кислоты и серосодержащих солей, для вулканизации резины и др. В связи с развитием нанотехнологий возрос интерес к проблеме получения наночастиц серы методом, позволяющим его дальнейшее практическое применение. И на этом пути уже заметился заметный прогресс, хотя работ, посвященных получению наночастиц серы в водной среде и в микроэмульсии не так уж много [48, 82-84]. Deshpande и др. [48] синтезировали наночастицы серы из газа сероводорода с помощью биологического катализатора хелата железа с использованием микроэмульсионной методики. Они обнаружили α -серу или ромбическую серу с средним размером частиц 10 нм в диапазоне 5-15 нм. Ими показано, что в водной среде предложенная методика дает частицы наночастицы серы в диапазоне от 80 нм до 100 нм. Они также исследовали антимикробную активность наночастиц серы и показали ее эффективность, особенно, при малых размерах частиц. Guo и др. [82] также получили с использованием микроэмульсионной методики наночастицы серы реакцией полисульфида натрия с кислотой с помощью кислотного катализа. Они обнаружили моноклинную или β -серу со средним размером частиц около 20 нм. Се и др. [83] получили наноразмерные частицы серы из сублимированной серы. Они добавили водный раствор цистина капельным методом в насыщенный спиртовой раствор серы с постоянной ультразвуковой обработкой, и был получен цистин-нано-золь серы.

В [84] Чаудхури с коллегами провели подробное исследование возможностей получения наночастиц серы с использованием в качестве источника серы

тиосульфата натрия. Выделение частиц серы проводилось в водной среде при помощи кислот (неорганических и органических) и поверхностно активных веществ различной химической природы. Выявлено существенное влияние на размер частиц серы: природы кислоты, ее концентрации, присутствия поверхностно активных веществ. Установлено, что минимальные размеры наночастиц порядка 30 нм можно получить из реакции тиосульфата натрия с щавелевой кислотой в присутствии ПАВ.

В связи с актуальностью проблемы применения наночастиц серы в различных областях весьма важно разработать простой метод синтеза наноразмерных частиц серы, который можно было бы применить на практике. В методе [48] газ H_2S был использован в качестве реагента, который пропусклся через микроэмульсию. Следует отметить, что организовать гетерогенную реакцию фазы (газ-жидкость) между газообразным H_2S и хелатом железа в микроэмульсии является довольно сложным процессом. Но на практике предложенная методика трансформации сероводорода в элементную серу может быть использована для улавливания сероводорода. Более предпочтительным с точки зрения простоты реализации может быть метод, предложенный др. Guo и др. [82] в котором использовали полисульфид натрия. Но и здесь был использован метод обратных микроэмульсий, применение которого усложняет процесс получения наноразмерных частиц серы. Из рассмотренных выше наиболее простым является метод, предложенный Чаудхури в [84] где в качестве источника частиц серы был использован водный раствор тиосульфата натрия, который смешивали с различными кислотами в присутствии ПАВ. Способ получения наночастиц серы с использованием тиосульфата натрия [84], по-видимому, является наиболее предпочтительным для практического применения. Но и в нем есть свои сложности реализации. Например, нужен тщательный подбор концентраций реагентов и ПАВ без применения, которого синтезируются довольно крупно размерные (более 200 нм) частицы серы.

В работе [48] авторы синтезировали наночастицы серы из газообразного сероводорода с помощью катализатора хелата железа с использованием микроэмульсионной методики. Они обнаружили α -серу или ромбическую серу с сред-

ним размером частиц 10 нм в диапазоне 5-15 нм, а в водной среде предложенная методика дает наночастицы серы в диапазоне от 80 нм до 100 нм. Они также исследовали антимикробную активность наночастиц серы и обнаружили, что эффективность применения возрастает при уменьшении размеров частиц. В работе [82] также получили наночастицы серы с использованием микроэмульсионной методики реакцией полисульфида натрия с кислотой, в результате они обнаружили моноклинную или β -серу со средним размером частиц около 20 нм. Авторы [83] получили наноразмерные частицы серы в цистин-нано-золе серы в диапазоне от 50 до 100 нм из сублимированной серы добавлением по каплям водного раствора цистина в насыщенный спиртовой раствор серы с постоянной ультразвуковой обработкой.

В [84] проведены подробные исследования возможностей получения наночастиц серы с использованием в качестве источника серы тиосульфата натрия. Выделение частиц серы проводилось в водной среде при помощи кислот (неорганических и органических) и поверхностно активных веществ различной химической природы. Выявлено существенное влияние на размер частиц серы: природы кислоты, ее концентрации, присутствия поверхностно активных веществ. Установлено, что минимальные размеры наночастиц порядка 30 нм можно получить из реакции тиосульфата натрия с щавелевой кислотой в присутствии ПАВ. В работе [85] из тиосульфата натрия электрохимическим способом выделены наночастицы серы со средним размером 35-65 нм. А в [86] предлагается использовать, для борьбы с патогенными организмами наночастицы серы размерами 35 нм, выделенные из тиосульфата натрия щавелевой кислотой в присутствии ПАВ. В [87] в водной среде реакцией окислительно-восстановительного диспропорционирования Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ получены частицы серы со средним размером 150 нм. В работе [88] конденсацией серы из аэрозоля установлено, что в диапазоне температур от 312-319 К, критический размер частиц с которых начинается конденсация молекул и формирование частиц серы имеет диаметр равный 2,0 нм. С использованием микроэмульсионной методики и реакции полисульфида натрия с кислотой в [89] получены наночастицы серы со средним размером 50 нм. В [90] с использо-

ванием ультразвука выделены из раствора диметилсульфоксида наночастицы серы в диапазоне от 30 – 100 нм.

Более простой метод получения наночастиц серы был предложен в [91-93], в котором использовались водные растворы полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов для получения высокодисперсной, субмикронной серы. В [91,92] разбавлением водных растворов были получены гидрозоль серы, измерения размеров частиц серы в этих золях с помощью КФК2 показали на присутствие частиц серы в диапазоне от 200-400 нм. Более точные измерения на лазерном анализаторе SALT 7071 величин размеров серы, выделенных из полисульфидов натрия и калия [93,94] показали на наличие в гидрозольных частиц серы со средними размерами 20-25 нм. В [94] установлен сложный характер изменения размеров частиц серы, выявлено, что образовавшиеся наночастицы серы со средними размерами 20-25 нм сначала укрупняются до размеров частиц в сотни нанометры, а далее образуются агрегаты микронных размеров. На основе результатов работ [91-94] разработан метод получения порошка наночастиц серы, обладающего высокой антифунгальной активностью, предназначенный для использования в сельском хозяйстве и медицине [95]. Как показали последующие исследования, именно, наночастицы серы, выделенные из полисульфидов, проявляют себя как высокоэффективные фунгициды и регуляторы роста растений как в лабораторных в полевых условиях.

Данные, полученные в [48, 82-95] указывают на возможность получения наночастиц серы различными методами. Для расширения возможностей практического применения актуально изучение процессов не только образования наночастиц серы, но также их последующего поведения в зависимости от различных факторов. Во всех вышеперечисленных работах, за исключением работ [84,94], процессы укрупнения наночастиц не рассматриваются. В [84] показано, что средний размер частиц сильно зависит от отношения кислоты /тиосульфат натрия и увеличивается с ростом содержания кислоты. А в [94] анализ динамики изменения размеров частиц серы, полученных из полисульфида калия, показали, что размеры частиц серы меняются со временем сложным образом: после образова-

ния первичных наночастиц наблюдается их укрупнение в два этапа. В связи с вышесказанным в данной работе поставлена задача получения наночастиц серы из различных серосодержащих растворов: полисульфидов натрия и кальция, тиосульфата натрия и серы, растворенной в смеси гидразин гидрата и моноэтаноламина, а также исследования процессов их укрупнения в дальнейшем. В работе рассмотрены процессы химического осаждения наночастиц при различных значениях концентраций кислот, мольного отношения кислота/полисульфид (тиосульфат).

Более простой метод получения наночастиц серы был предложен в [31], в котором использовались водные растворы полисульфидов щелочных и щелочно-земельных металлов для получения высокодисперсной, субмикронной серы. Именно этот подход был использован в диссертационной работе для получения наночастиц серы из водных растворов полисульфидов различной химической природы.

Вопросы, касающиеся формирования частиц серы при разбавлении полисульфидных растворов весьма важны при использовании полисульфидных растворов непосредственно в различных процессах, например, защиты растений путем опрыскивания ими деревьев или растений. Эти вопросы также интересны при использовании гидрофобизирующих свойств серы, об этом пойдет речь ниже в главе 5.

Но, существуют также ситуация, в которых необходимо использовать порошок серы, например, в качестве действующего вещества серных мазей или в препаратах защиты растений. Различные способы получения порошков высокодисперсной серы описаны были выше. Учитывая, изложенное, в разделе 2.4, предлагается еще один метод получения наночастиц серы из водных растворах в частности из полисульфидных растворов, близких по своему содержанию, к методу, использованному в [83]. В данной работе для извлечения высокодисперсной серы были выбраны растворы полисульфидов натрия, кальция и бария. Они были выбраны по следующим соображениям: указанные полисульфиды получить проще, а также можно получить растворы в большом диапазоне концентраций. Все

вышеуказанные полисульфиды позволяют рассматривать их в качестве перспективных соединений, из которых можно извлечь высокодисперсную серу.

Сравнение методов извлечения высокодисперсных частиц серы используемых различными авторами и приведенных в данном разделе показало, что способ, изложенный в работе [84] является наиболее простым по сравнению с другими способами получения наночастиц серы и может быть использован для утилизации отходов серы в высоко технологический продукт. В связи с этим, ниже приводятся результаты выделения из полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов высокодисперсной серы.

На основании вышеприведенного литературного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Механической обработкой в различных измельчительных устройствах нельзя получить высокодисперсные субмикронные частицы серы. Особенности серы главным образом низкая температура плавления не позволяет проводить интенсивную механическую обработку, так как при интенсивном измельчении порошок нагревается и частицы серы начинают слипаться и образовывать агломераты.
2. Высокодисперсные субмикронные частицы серы можно получить химическим осаждением из тиосульфатов и полисульфидов в водной среде и используя метод микроэмульсий, а также используя растворы серы в органических растворителях. Сравнение различных подходов к химическому осаждению частиц серы показывает, что во многом эти методы носят демонстрационный характер и полезны для проведения процесса обучения в виде лабораторных работ, так как позволяют получать частицы серы в малых количествах не пригодных для практического применения. В связи с этим актуальна проблема получения наночастиц серы простым и экологически безопасным методом и достаточно дешевым способом пригодным для практического применения.

Ниже приводится метод получения наночастиц серы из водных полисульфидных растворов химическим осаждением растворами кислот в виде порошка наночастиц серы со средним размером 20 нм, позволяющий получать продукт в количествах достаточных для промышленного использования.

3. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.

3.1. Измельчительные устройства, использованные в работе

Для достижения высокой степени дисперсности вещества применяется оборудование, в котором измельчение материала происходит до образования большой поверхности. Для создания тонкого помола подходят следующие типы мельниц: роликовая, центробежная, шаровая и планетарная мельницы [32,33].

Обработка серы проводилась в роликовой мельнице SDC-3 R, центробежной мельнице Alpine Z-160, шаровая мельница LE-101.

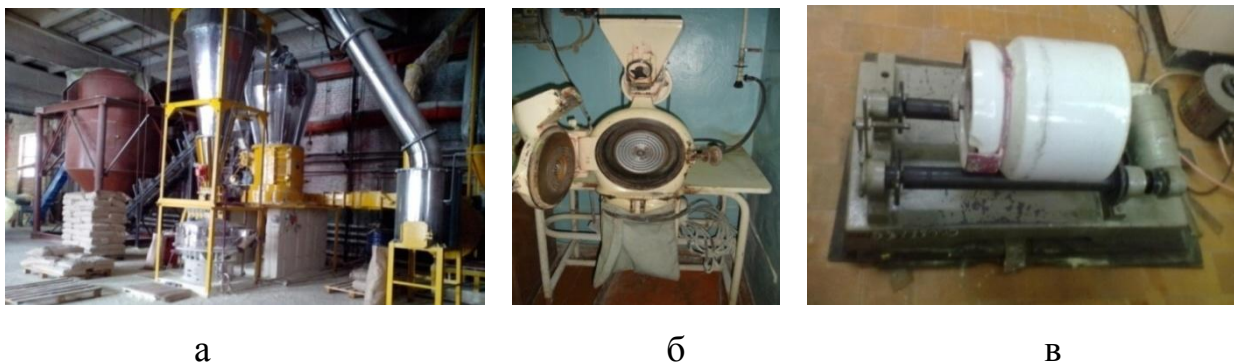


Рис. 3.1.1. типы мельниц, используемые в работе: а - Роликовая мельница SDC-3, б - Центробежная мельница Alpine Z-160, в - Шаровая мельница LE-101

3.2. Анализ образцов с помощью дифференциального сканирующего калориметра

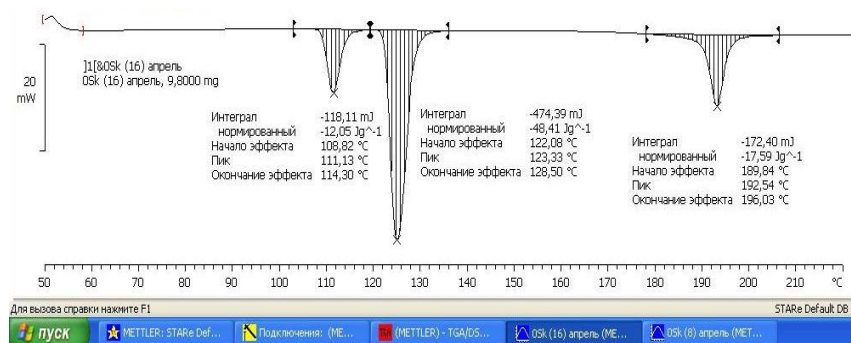
Так как тепловые эффекты элементной серы (структурный переход из орторомбической в моноклинную решетку, плавления и полимеризация) лежат в температурном интервале ниже 200 °С термический анализ был проведен с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод ДСК является важнейшим методом физико-химического анализа и служит для исследования явлений разложения, структурных переходов в твердом состоянии, плавления полимеризации и образование новых веществ в интервале температур до 700 °С. В данной работе для определения величин тепловых эффектов был использован дифференциальный сканирующий калориметр **Mettler Toledo DSC 1** (см. рис.3.2.1), в котором заложен автоматический метод калибровки результатов измерения тепловых эффектов.

Технические характеристики дифференциального сканирующего калориметра Mettler Toledo DSC 1:

- Температурный интервал: от -150...700 °С
- Скорости нагрева: от 0,01 до 300°С/мин
- Величина тепловых эффектов: ±350 мВт
- Константа времени со стандартным алюминиевым тиглем: 1,8 с (0,6 с без тигля)
- Разрешение сигнала ДСК: 0,01/0,04 мкВт.
- Количество термопар: 56 (датчик FRS5) и 120 (датчик HSS7)
- Частота измерения: до 50 точек в секунду
- Калибровочные вещества: индий и цинк.



а



б

Рис. 3.2.1. а - Дифференциальный сканирующий калориметр Mettler Toledo DSC 1, б - Кривая термического анализа серы.

В данном приборе используются алюминиевые тигли с крышкой, позволяющие работать с небольшими навесками массой в несколько миллиграмм. Датчики теплового потока, работающие на принципе дифференциальной термопары, обеспечивают уровни чувствительности и разрешающей способности

Программное обеспечение, входящее в комплект прибора, позволяет быстро и легко работать с термограммами, производить обработку данных и сравнение серий образцов в кратчайшие сроки.

Для проведения измерения кривой ДСК с помощью калориметра Mettler Toledo DSC 1 необходимо подготовить порошок испытуемого материал в количестве 200-300 мг для съемки одной пробы. Измерения образцов серы проводились в алюминиевом тигле в интервале температур от 20⁰С до 300⁰С со скоростью по-

вышения температуры 20⁰С/мин. В качестве исходного образца была использована сера измельченная в промышленной роликовой мельнице. На ряду с этим образцом так же были проведены измерения кривых ДСК для механически активированных в центробежной мельнице образцов, а так же проведены измерения для наночастиц серы химически осажденной из полисульфидного раствора.

3.3. Измерения размеров частиц.

3.3.1 Измерения размеров частиц серы оптическими методами

Первые измерения размеров частиц серы проводились путем измерения оптической плотности на спектрофотометрах Spesol-11 и калориметр - КФК-2. Полученные данные были обработаны по методу, описанному в [96], согласно которому определение среднего размера частиц в дисперсиях можно осуществить, измеряя оптическую плотность растворов с различной концентрацией дисперсной фазы. Для систем, содержащих частицы с размерами значительно меньше длины световой волны, величина полного рассеяния подчиняется уравнению Рэлея. Для раствора содержащего сферические частицы дисперсной фазы можно записать уравнение Рэлея в виде:

$$\frac{I_p}{I_o} = 24\pi^3 \lambda^{-4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 C_{об} V \quad (3.3.1)$$

Здесь I_p – полная интенсивность света рассеянного 1 см³ системы в секунду; λ – длина волны света см; n_1 – показатель преломления дисперсной фазы; n_2 – показатель преломления дисперсионной среды; $C_{об}$ – объемная доля дисперсной фазы; V – объем частицы, см³. Используя уравнение (3.3.1) и значения оптической плотности D , измеренной на эксперименте можно найти размер частиц в растворе:

$$V = \frac{2.3D}{l C_{об} k} \quad (3.3.2)$$

Здесь l – путь, проходимый светом в среде, в условиях эксперимента это толщина кюветы. А величина

$$k = 24\pi^3 \lambda^{-4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \quad (3.3.3)$$

Считая, что частицы сферические находим искомый размер частиц по формуле:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (3.3.4)$$

При использовании вышеприведенных формул необходимо иметь в виду следующее. Уравнение Рэлея справедливо лишь для разбавленных растворов, так как оно не учитывает вторичного рассеяния частиц и взаимодействие частиц между собой. Поэтому для определения размера частиц в растворе указанным способом нужно в эксперименте измерять D для ряда растворов с разной кратностью разбавления экстраполируя к значению $c_{об} \rightarrow 0$. Необходимо также принимать во внимание, что согласно [9] значение r тем точнее определяется, чем больше отношение длины волны к размеру частицы. Для того, чтобы проверить насколько справедливы указанные условия были проведены измерения оптической плотности при разных длинах волн и разных концентрациях.

В формулах (3.3.1-3.3.2) необходимо использовать концентрацию дисперсной фазы, которой в данном случае является сера.

Для этой цели для каждого полисульфида был взят исходный раствор, и из него была выпарена вода с целью определения содержания сухих веществ в растворе. Так как сухой остаток содержит серу и металл для отделения ионов металла он был промыт на фильтре разбавленным раствором соляной кислоты. Далее оставшаяся на фильтре сера была высушена и взвешена. Таким образом, в каждом случае определяли содержание $C_{об}$ – дисперсной фазы (серы) в исходном растворе. Далее при проведении процесса разбавления пересчитывали это значение с учетом концентрации раствора.

При введении в кювету спектрофотометра содержащего дистиллированную воду определенного количества (2%) раствора полисульфида, последний при разбавлении водой разрушается образуя дисперсную фазу состоящую из частиц се-

ры, которая влияет на оптическую плотность, и это позволяет по выше указанной формуле (3.3.4) определить средний размер частиц.

Аналогичные измерения проводятся лазерным анализатором Wing SALD-7101, главное отличие от Specol-11 и калориметр - КФК-2 заключается в том, что у лазерного анализатора имеется множество датчиков фиксирующих рассеянный свет. Это обстоятельство позволяет измерять не только средний размер частиц, но так же распределение частиц по размерам. Кроме того лазерный анализатор снабжен персональным компьютером и комплексом вычислительных программ, позволяющим проводить математическую обработку результатов измерений. Анализатор обеспечивает высокую точность измерений [97]. В комплекте устройства имеется мешалка и ультразвуковой диспергатор, измерения размеров частиц ведется в режиме реального времени, что позволяет фиксировать малейшие изменения размеров частиц в жидкой среде.

Процесс измерения размеров частиц в растворах проводится путем введения малых количеств твердого дисперсного вещества в проточную кювету либо в емкостную кювету. Использование проточной кюветы очень удобно для подбора оптимальной концентрации дисперсных частиц в растворе. Если же оптимальная концентрация подобрана можно использовать ёмкостную кювету, для проведения более точных измерений в различных средах.

С точки зрения дальнейшего практического применения интересно рассмотрение распределения частиц серы в водной среде. Поэтому измерения размеров частиц проводили в кювете анализатора наполненной водой. Так как сера гидрофобна и не смачивается водой, при ее введении в кювету она плавает на поверхности воды и эта особенность не позволяет проводить измерения. Поэтому для распределения частиц в воде по объему кюветы порошок серы перед введением его в кювету анализатора смачивался спиртами, т.е. спирты в данном случае использовались в качестве поверхностно активных веществ (ПАВ).

Измерение средних размеров частиц от времени для различных концентраций полисульфидов

Кювета анализатора объемом 285 мл, снабжена механическим перемешивающим устройством и ультразвуковым диспергатором. Измерения выполнялись следующим образом. Кювета объемом 285 мл заполнялась водой, включалась мешалка, а затем вводилась определенная фиксированная порция полисульфида. Минимальный объем вводимого полисульфида равнялся 0,02 мл. В качестве дозатора был использован пластиковый шприц объемом 1 мл с ценой деления по 0,02 мл. Сразу же после введения полисульфида его молекулы начинают разрушаться, образуется дисперсная фаза - гидрозоль серы, в результате меняется оптическая плотность среды. Для равномерного распределения частиц серы по объему анализатора, перемешивание после внесения продолжается еще в течение до 1 минуты. Непосредственно перед измерением перемешивающее устройство выключается. С этого момента анализатор начинает фиксировать изменения оптической плотности среды в режиме реального времени, данные отображаются в виде интегрального и дифференциального (настраиваемая опция) распределения размеров частиц. Измерения происходят каждые 5 секунд, данные выводятся на монитор компьютера и запоминаются. Таким образом, можно проследить эволюцию изменений распределения частиц серы по размерам в течение нужного отрезка времени. Меняя количество вводимого в начальный момент полисульфида можно изучить зависимость распределения частиц серы по размерам от концентрации серы в растворе.

Измерение средних размеров частиц от времени для различных концентраций тиосульфата.

При проведении эксперимента раствор тиосульфата натрия добавляли в кювету анализатора с водой, и, наблюдали установление равновесия. Для определения поведения частиц серы во времени, проводились измерения в течение 75 минут с интервалом в 15 минут. Далее аналогичные испытания проводили с использованием 5 мМ, 10 мМ и 15 мМ тиосульфата натрия, в которую добавляли 3М соляную кислоту, в соотношении 1 моль тиосульфата натрия к 2 молям соляной ки-

слоты. При смешивании выпадал осадок желтого цвета, который промывали дистиллированной водой, причем, при смешивании приливали раствор кислоты к раствору тиосульфата натрия.

3.3.2. Измерения размеров и формы частиц с помощью зондового микроскопа и сканирующего туннельного микроскопа

Наряду с размерами частиц интересно увидеть форму наночастиц серы. Для рассмотрения формы наночастиц порошка серы был использован зондовый микроскоп Solver Pro M, с помощью которого можно получить изображение частиц в нанодиапазоне, в том числе и частиц серы.



Рис. 3.3.3. Сканирующие микроскопы: (а) - Зондовый микроскоп Solver Pro M, (б) - туннельный микроскоп СММ-2000Т

Solver Pro M — это сканирующий зондовый микроскоп универсальный по своим функциональным и измерительным возможностям [98]. Изображение микроскопа приведено на рис. 3.3.3 (а)

Микроскоп СММ-2000Т – мультирежимный, он имеет и оба базовых режима - STM (сканирующая туннельная микроскопия) и AFM (атомно-силовая микроскопия), и более 20 дополнительных режимов исследования физических свойств образцов. Изображение микроскопа приведено на рис. 3.3.3 (б)

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) представляют собой стационарные автоматизированные многофункциональные измерительные системы. Конструктивно СЗМ Solver PRO выполнены в виде настольных приборов с от-

дельно устанавливаемым компьютером (рис. 3.3.3 а). По заказам приборы оснащаются широким набором дополнительных устройств и принадлежностей.

СЗМ обеспечивает работу как в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ) так и сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) СММ-2000Т, с использованием различных методик зондовой микроскопии. В состав СЗМ входит набор измерительных СЗМ-головок, электронный блок и управляющий персональный компьютер. В качестве зонда в АСМ используется чувствительный элемент – кантилевер [99], который представляет собой кремниевый монокристалл, на котором сформирована балочная структура с острием в виде микроиглы. Добавив к этой системе устройство развёртки по осям X и Y, получают сканирующий АСМ [98]. На малых расстояниях между двумя атомами, находящимися один на подложке, другой на острие, в расстоянии около одного ангстрема действуют силы отталкивания, а на больших - силы притяжения. Величина этого усилия экспоненциально зависит от расстояния образец-игла. Отклонения зонда при действии близко расположенных атомов регистрируются при помощи измерителя наноперемещений, в частности, используют оптические, ёмкостные или туннельные сенсоры.

Детектируя туннельный ток, протекающий при постоянном электрическом смещении между микрозондом и образцом, получают информацию о топографии проводящей поверхности в атомном масштабе. АСМ реализует принцип измерений силы, действующей на острие микрозонда со стороны исследуемой поверхности, как проводящих, так и диэлектрических сред. Поддерживая с помощью обратной связи постоянную силу взаимодействия между микрозондом и поверхностью образца, регистрируют положение острия микрозонда, что позволяет получить трехмерное изображение топографии поверхности.

В СТМ в качестве зонда используется металлическая игла из платиновых сплавов. Приборы позволяют проводить сканирование как зондом или образцом, так и комбинированно на воздухе, в газовой и жидкой средах. Управление процессом измерений осуществляется от контроллера и РС совместимого компьютера с помощью программного обеспечения. Управляющие сигналы от СЗМ-

контроллера поступают в измерительную головку. Управление СЗМ-контроллером осуществляется с помощью компьютерного программного обеспечения посредством специальной PC1-платы. При помощи программного обеспечения осуществляется настройка прибора, оптимизация его параметров, управление режимами работы, выполнение сканирования, обработка результатов измерений и их хранение.

Принцип действия СТМ основан на квантовом эффекте туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между исследуемой проводящей поверхностью образца и острием микрозонда [99].

Для проведения измерений порошок наночастиц серы смоченный спиртом наносят на специальную подложку, которую помещают в специальную камеру микроскопа. Результаты измерений приведены в главе 4.

3.4. Измерения структурных характеристик частиц с помощью рентгеновского дифрактометра

Рентгеновский анализ проводился на дифрактометрах (рис. 3.4.1 и рис. 3.4.2) ДРОН-3М и ДРОН-4.0-07 и Rigaku Ultima IV с использованием Cu K_α – излучения. Точность отсчета углов дифракции составляла 0.005 градуса. Для точного определения расположения центра тяжести дифракционных пиков использовались стандартные образцы.

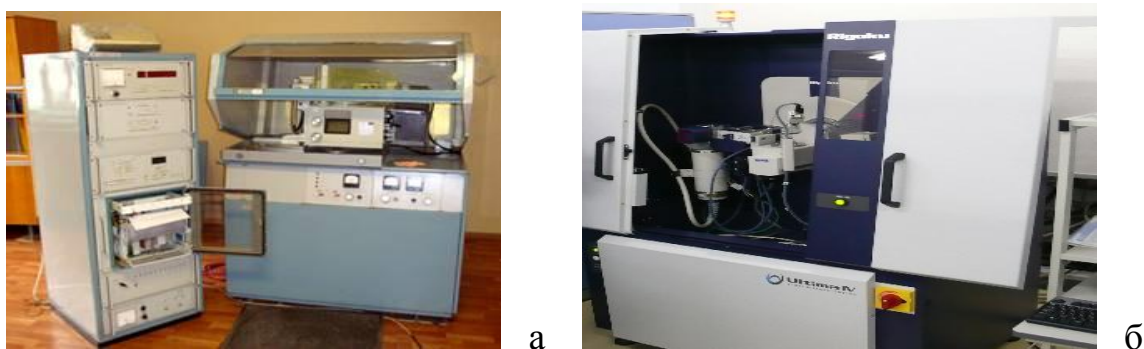


Рис. 3.4.1. Рентгеновские дифрактометры: а - ДРОН-3М, б - Rigaku Ultima IV

В качестве первичных экспериментальных данных были использованы углы дифракции и интегральные ширины дифракционных пиков. По значениям углов дифракции были рассчитаны межплоскостные расстояния, далее по ним методом

наименьших квадратов с использованием формулы Нельсона – Рейли определяли параметр элементарной ячейки. По величинам ширины линий определяли искажения решетки, представленные как средние отклонения от межплоскостных расстояний в идеальном кристалле, а также величины размеров блоков когерентного рассеяния.

Расчеты центров тяжести дифракционных пиков, межплоскостных расстояний, интегральной ширины линий проводились по специализированному комплексу программ «Профиль», созданному в Московском институте стали и сплавов. В расчетах интегральной ширины линий использовался метод аппроксимирующего профиля [100].

Для практических расчетов была использована следующая формула, в которой наиболее удобным образом r находится непосредственно из данных наблюдений и на значении r не скажутся округления данных, связанные с расчетом средних и отклонений от них:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \cdot \sqrt{n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2}} \quad (3.4.1.)$$

Здесь x_i и y_j - рассматриваемые физические величины, а n – число элементов в выборке. Для словесного описания величин коэффициента корреляции применяется следующая таблица 3.4.1:

Таблица 3.4.1. Интерпретация коэффициентов корреляции

Значение коэффициента корреляции r	Интерпретация
$0 < r \leq 0,2$	Очень слабая корреляция
$0,2 < r \leq 0,5$	Слабая корреляция
$0,5 < r \leq 0,7$	Средняя корреляция
$0,7 < r \leq 0,9$	Сильная корреляция
$0,9 < r \leq 1$	Очень сильная корреляция

Ширина линий – важнейший параметр, получаемый из рентгеновского дифракционного эксперимента. При анализе ширины линий различают инструментальное уширение – величину, определяемую характеристиками дифрактометра, а также физическое уширение, которое обусловлено особенностями рассеяния рентгеновских лучей на испытуемом образце [101,102]. Существенное изменение ширины линий в результате механической обработки указывает на наличие в образцах физического уширения, обусловленного дефектами кристаллической решетки. В работе была построена зависимость интегральной ширины линий элементной серы от продолжительности обработки в центробежной мельнице и проанализирована корреляция ширины линий и количества серы в осадке при проведении химической реакции образования полисульфида кальция. При проведении измерений использовалась инструкция по применению дифрактометра Rigaku [103].

3.5. Метод получения полисульфидных растворов

Изготовлении полисульфида кальция для практических целей наиболее подходящим является проведение реакции между гидроокисью металла и элементной серы в водной среде при 100⁰С при атмосферном давлении. В лабораторных условиях реакция поводится в колбах, снабженных мешалкой и обратным холодильником (см. рис.3.5.1 а). Аналогичные схема используется и в промышленных масштабах для этого используется химический реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником(см. рис. 3.5.1.б).

Реактивы

S – Сера молотая

Ca(OH)₂ – известь

H₂O – вода

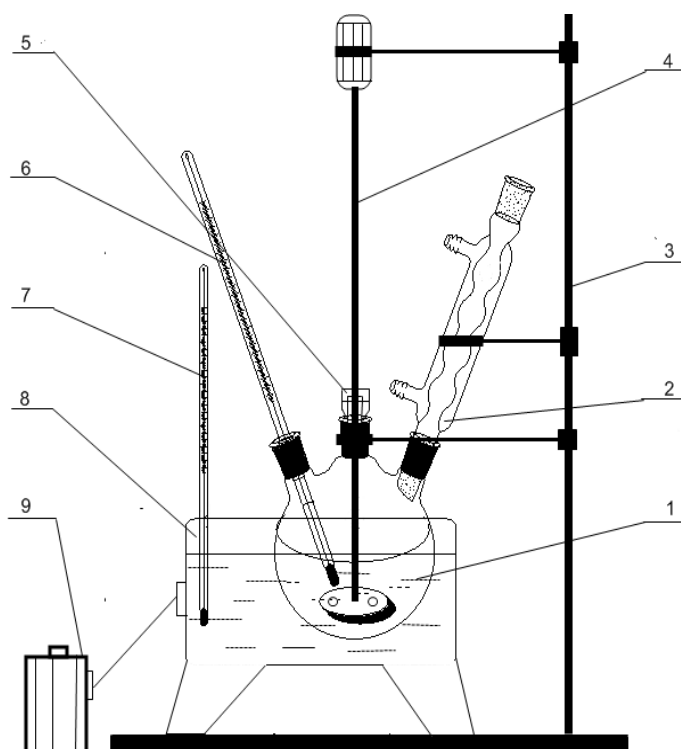


Рис.3.5.1. Установка для получения полисульфидных растворов
 1 – трехгорлая колба; 2 обратный холодильник; 3 – штатив; 4 – механическая мешалка; 5 – гидрозатвор; 6,7 – термометр; 8 – масляная баня; 9 – ЛАТР.

Варьируя соотношение и качество исходных компонентов применяемых для реакции с учетом времени на синтез, можно получать растворы полисульфидов различной плотности. Стоит так же отметить влияние объемного эффекта в промышленном реакторе на плотность полисульфидных растворов.

3.6. Получение порошка наноразмерной серы

Для получения частиц серы был также использован метод растворения серы при комнатной температуре в смеси гидразингидрата и моноэтаноламина, предложенный в [22]. С этой целью согласно рецептуре [22] порошок серы в количестве 2 г растворяли в смеси 50 мл гидразингидрата и 30 мл моноэтаноламина при постоянном перемешивании. В результате растворения серы в смеси гидразингидрата и моноэтаноламина образовался прозрачный раствор темно красного цвета, в который постепенно по каплям при постоянном перемешивании добавляли 10 % раствор соляной кислоты до тех пор, пока pH раствора не стала равным 7. В

результате выпадал осадок желтого цвета, который был отфильтрован и тщательно промыт дистиллированной водой и высушен при комнатной температуре.

Для получения порошка состоящего из наночастиц серы используется метод химического осаждения частиц из раствора. Исходным раствором является полисульфид кальция, в качестве осадителя выступает 10 % раствор соляной кислоты, участие спирта необходимо в заключительном этапе промывки частиц.

Реактивы

H_2O – вода

CaS_4 – полисульфид кальция

HCl – соляная кислота

C_3H_7OH - изопропиловый спирт

Оборудование

Трехгорловая круглодонная колба

Обратный холодильник

Переходники

Электрическая мешалка

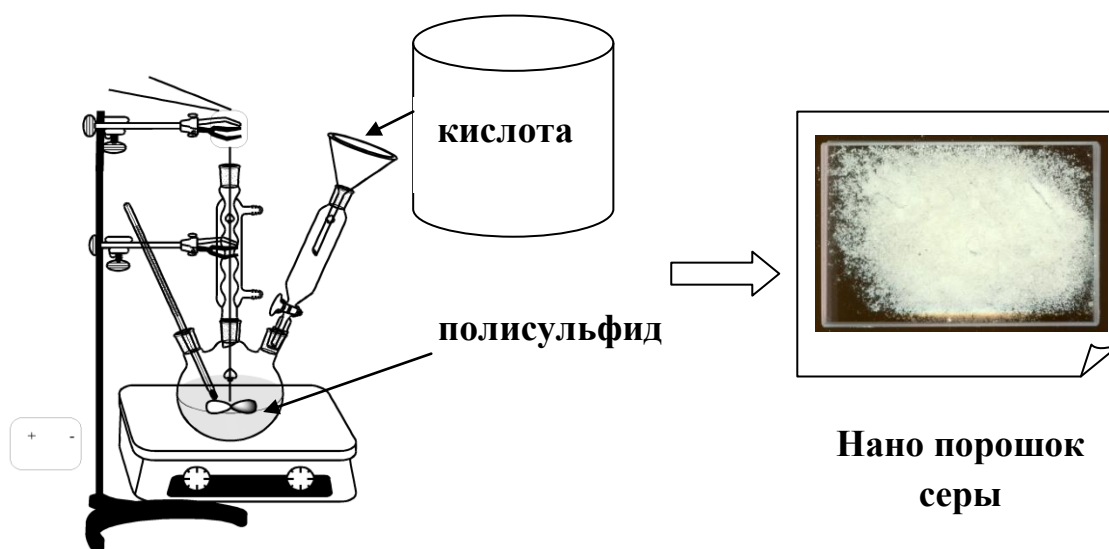


Рис.3.6.1. Установка для получения порошка наноразмерной серы

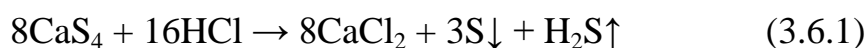
Таблица 3.6.1. Спирты, используемые в диссертационной работе.

спирты	формула	плотность	Молекулярные веса
метиловый	CH_3-OH	0,7928 ^{20/4}	32,04
этиловый	CH_3-CH_2-OH	0,7893 ^{20/4}	46,07
изопропиловый	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-OH$	0,7851 ^{20/4}	60,09

Таблица 3.6.2. Кислоты используемые в диссертационной работе.

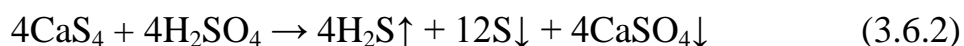
кислоты	формула	Плотность	Молекулярный вес	K _a	pK _a
Соляная	HCl	1,481	54,48	1*10 ⁷	-7
Азотная	HNO ₃	1,513	117,06	4,36*10	-1,64
Лимонная	$\text{HOOCCH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{C}}\text{ONCH}_2\text{COOH}$	1,542	192,13	(I) 7,45*10 ⁻³ (II) 1,7*10 ⁻⁵ (III) 4,0*10 ⁻⁷	3,13 4,76 6,40
Муравьиная	HCOOC ₃ H ₇	0,906	88,10	1,77*10 ⁻⁴	3,75
Уксусная	CH ₃ COOH	1,049	60,05	1,754*10 ⁻⁵	4,75
Винная	$\begin{array}{c} \text{CHONCOOH} \\ \\ \text{CHONCOOH} \end{array}$	1,759	150,09	(I) 1,04*10 ⁻³ (II) 4,55*10 ⁻⁵	2,98 4,82
Янтарная	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	1,564	118,09	(I) 6,19*10 ⁻⁵ (II) 2,30*10 ⁻⁶	4,21 5,64

Процесс осаждения частиц серы из полисульфидных растворов проводился следующим образом. В колбу содержащую полисульфидный раствор определенной концентрации при постоянном перемешивании и при комнатной температуре постепенно по каплям вводился раствор кислоты до pH = 7. При этом раствор полисульфида темно-красного цвета мутнел и в нем образовывался осадок светло-желтого цвета. На пример при выделение частиц серы из полисульфида кальция соляной кислотой реакция химического осаждения описывается следующей формулой:



В результате этой реакции в осадок выпадает элементная сера в виде молекул S₈, а ионы кальция переходят в раствор в составе молекулы CaCl₂. Далее полученная дисперсия фильтруется и промывается обильно водой с целью удаления молекул CaCl₂. Затем порошок серы высушивается и используется для измерения размеров частиц. Для этой цели небольшое количество порошка в количестве 20 мг вводятся в кювету анализатора объемом 285 мл. Но так как сера является гидрофобным веществом перед введением в кювету анализатора, порошок смачивается спиртом.

Для определения размеров частиц серы указанным методом использовались кислоты (органические и неорганические), которые образуют растворимые в воде соли соответствующих катионов металлов полисульфидов. Если же при осаждении использовать при осаждении кислоты образующие в воде не растворимые или малорастворимые соли, то при их смешивании совместно с частицами серы выпадают соли кислот как, например, при смешивании серной кислоты с полисульфидом кальция. В этом случае процесс химического осаждения описывается следующей формулой:



3.7. Способы обработки пористых материалов, раствором полисульфида кальция.

Полученные выше водный раствор полисульфида кальция был использован для пропитки образцов различных строительных материалов (бетон, кирпич и др.) с целью придания им водоотталкивающих свойств. В методе использовалась природная гидрофобность серы которая является единственным водоотталкивающим веществом среди неорганических веществ. Гидрофобность материала означает, что он не смачивается водой и капля на его поверхности не растекается и не проникает в поры материала (см. рис. 3.7.1 (б)).

Образцы материалов пропитывались путем полного погружения образца в раствор на определенное время, при комнатной температуре (см. рис. 3.7.1 (а)). Образцы выдерживались в растворе различное время с целью определения оптимального времени пропитки. Далее образцы, пропитанные в растворе, просушивались в разных режимах: в сушильном шкафу при 70°C и в условиях естественной сушки. Проводились измерения массы образца до пропитки ($m_{\text{исх}}$), массы образца пропитанного, но не просушенного ($m_{\text{проп}}^1$), массы образца после пропитки и просушки ($m_{\text{проп}}$). Расчет величины $\Delta m^1 = m_{\text{проп}} - m_{\text{исх}}$ дает возможность установить количество раствора полисульфида кальция, перенесенного в поровое пространство. Величина Δm^1 является важной величиной, определяющей расход гидрофобизирующей жидкости для каждого конкретного случая. Расчет величины

$\Delta m = m_{\text{проп}} - m_{\text{исх}}$ дает возможность установить количество вещества (гидрофобизатора), перенесенного в поровое пространство. Повторное вычисление Δm после каждого цикла замачивания-сушки дает возможность установить, имеет ли при этом место вымывание гидрофобизатора. Далее, после проведения процесса пропитки с последующей сушкой, получаем модифицированные серосодержащим раствором образцы. Эти образцы в дальнейшем погружались в воду на определенное время с целью измерения их водоотталкивающих свойств. Для этой цели измеряли массу исходного образца $M_{\text{исх}}$ и массу образца сразу после выемки его из воды $M_{\text{водн}}$. Водопоглощение определялось согласно требованиям ГОСТ 12730.3 – 78 из соотношения:

$$K_{\text{вп}} = (M_{\text{водн}} - M_{\text{исх}}) 100\% / M_{\text{исх}} \quad (3.7.1)$$

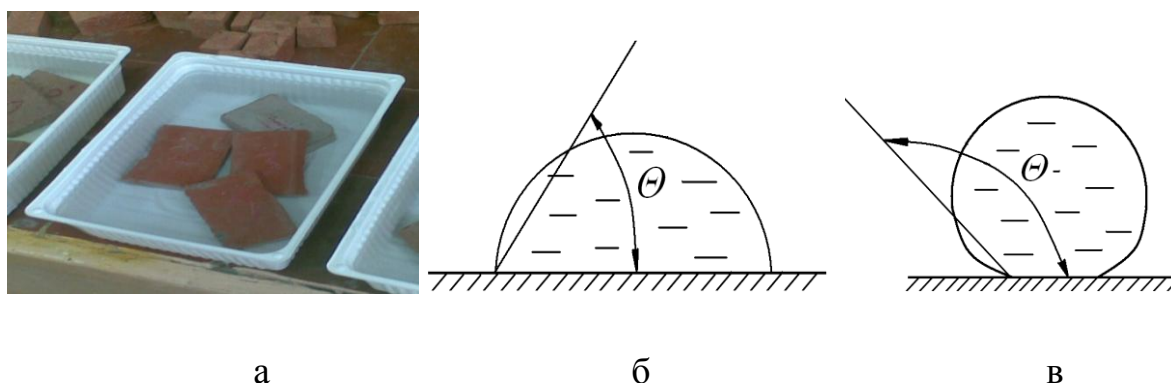


Рис. 3.7.1. Изображение: (а) - ванной с образцами для пропитки, (б) - капля находится на гидрофильной поверхности, (в) – капля находится на гидрофобной поверхности.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

4.1. Результаты измельчения серы

В самом начале были предприняты исследования комовой серы, которой является продуктом сероочистки нефти с уфимского нефтеперерабатывающего завода. Комовая сера представляет собой куски комовой серы различных размеров и она является первичной формой удобной для хранения и дальнейшей переработки. Для большинства направлений дальнейшей переработки комовую серу измельчают в роликовой или центробежной мельницах. Для получения полисульфидов так же необходимо использовать измельченную серу. В дальнейших экспериментах была использована сера, измельченная в промышленной роликовой мельнице, для анализа влияния механической активации на процесс получения полисульфидных растворов так же была использована сера дополнительно измельченная в шаровой и центробежной мельницах.

4.1.1. Анализ размеров частиц серы

В качестве исходного материала использовалась элементная сера, предварительно измельченная в промышленной роликовой мельнице. Дополнительное измельчение серы проводилось в шаровой и центробежной мельницах.

Измельчение в шаровой мельнице

Измельчение в шаровой мельнице было проведено в различных вариантах: загружали в барабан мельницы порошок серы предварительно измельченной в роликовой мельнице без диспергирующих добавок, а так же с добавками такие как каолин, аэросил, арабоногалоктан, крахмал. На рис. 4.1.1 приведены кривые интегрального и дифференциального соответственно распределений по размерам частиц исходного порошка серы который был предварительно измельчен в роликовой мельнице (кривая № 1 отмеченная маркером \circ), а так же распределения частиц по размерам измельченных в шаровой мельнице в течение 30 минут и 60 минут, причем измельчение проводилось без применения добавок. Из рисунков видно, что измельчение в шаровой мельнице в течение 30 и 60 минут приводит к уменьшению числа крупных частиц с размерами более 50 мкм. Если у исходного

порошка 55% частиц имели размер более 50 мкм, то после измельчения размер более 50 мкм имеет уже менее 20 % частиц.

Увеличение продолжительности измельчения серы до одного часа незначительно смещает кривую распределения частиц серы по размерам в сторону меньших размеров. В связи с этим в дальнейшем приводятся результаты измельчения серы в присутствии добавок в течение 30 минут.

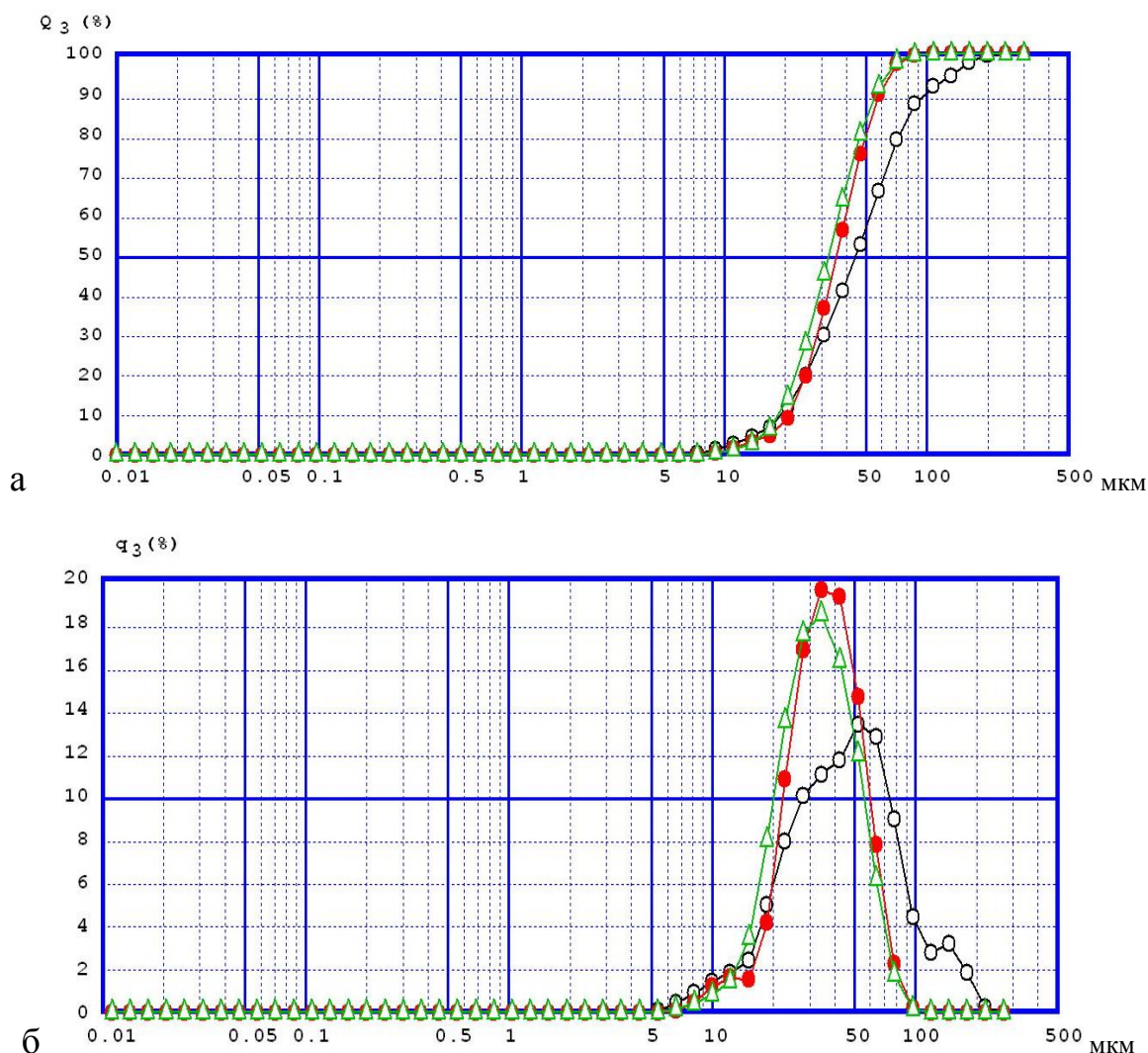


Рис. 4.1.1. Кривые интегрального (а) и дифференциального (б) распределения частиц серы по размерам: \circ – исходная кривая; \bullet – после измельчения в шаровой мельнице в течение 30 минут; \triangle – после измельчения в шаровой мельнице в течение 60 минут

Ниже на рисунках 4.1.2 приводятся результаты измельчения серы в шаровой мельнице в присутствии различных диспергирующих добавок, которые до-

бавлялись в порошок серы в количестве от 1 до 5%. Диспергирующие добавки представляли собой порошки распределения частиц по размерам, которых представлены на рис. 4.1.2, роль этих добавок сводится к тому, что они препятствуют слипанию частиц и тем самым способствуют измельчению.

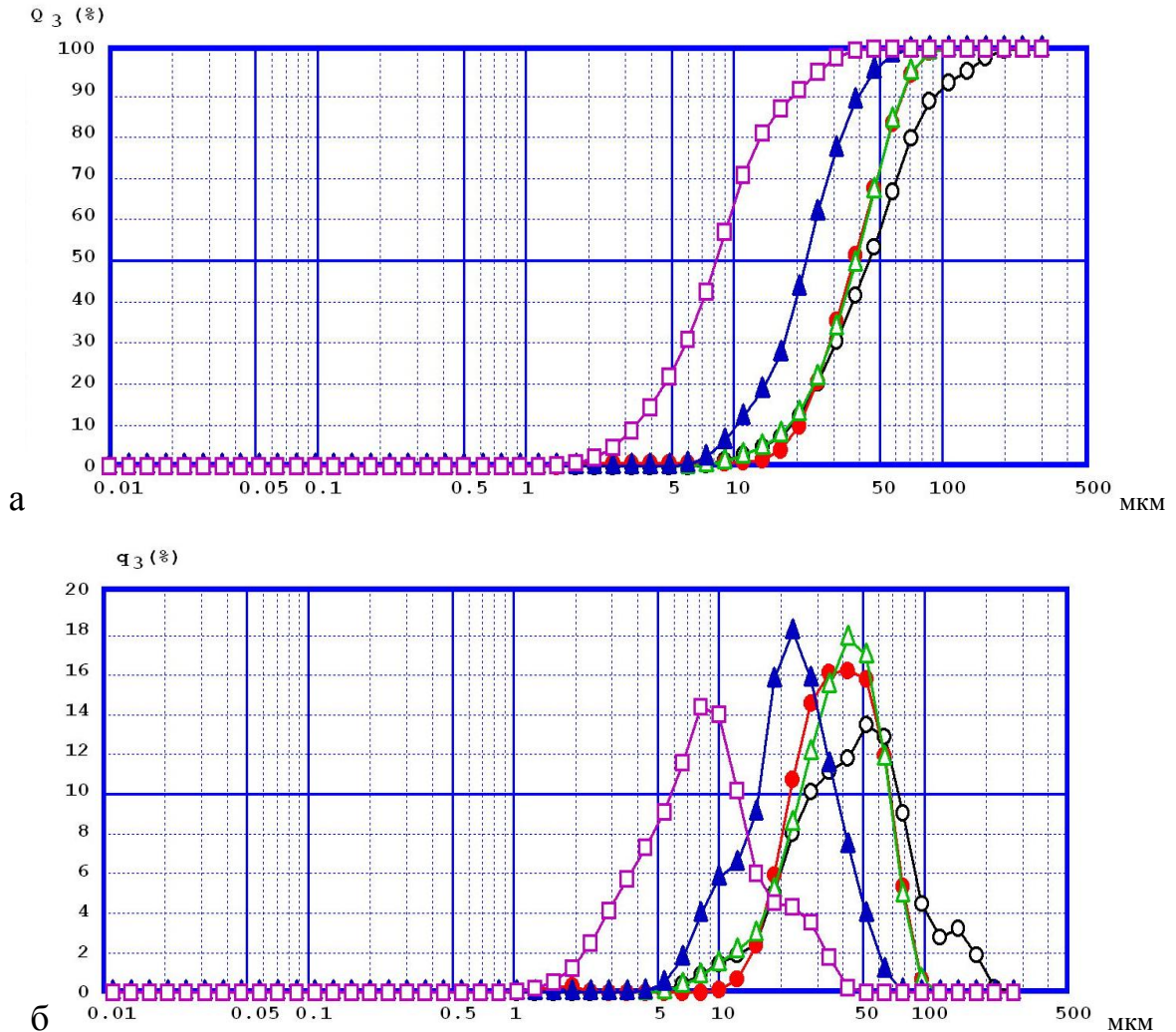


Рис. 4.1.2. Кривые интегрального (а) и дифференциального (б) распределения частиц серы по размерам после измельчения в шаровой мельнице с различными диспергаторами: \circ – исходная кривая; \bullet - измельчение с крахмалом, \triangle - измельчение с каолином; \blacktriangle - измельчение с арабиногалактаном \square - измельчение с аэросилом.

Из рисунка 4.1.2 видно, что применение различных веществ, всегда способствует измельчению серы, но в различной степени. Сравнение результатов измельчения серы с различными добавками: крахмала, аэросила, каолина и арабинагалактана показали, что наилучшие результаты получаются при использовании

аэросила в количестве 5%. Несколько менее эффективно было применение крахмала и каолина.

Из рис. 4.1.2 видно, что распределение частиц по размерам исходного порошка серы, расположенное в интервале от 10 мкм до 200 мкм, перемещается в результате измельчений с использованием 5% Аэросила А-175 в интервал от 2 мкм до 40 мкм, причем 60% всех частиц находятся ниже 10 мкм. Таким образом, использование добавки Аэросил А-175 позволяет существенно повысить эффективность измельчения серы в шаровой мельнице.

Дальнейшее использование серы для получения полисульфидных растворов позволяло не удалять диспергирующие добавки, так как они не вступали во взаимодействие с щелочами и серой при проведении реакции образования полисульфида и удалялись вместе с отходами.

Измельчение на центробежной мельнице

При изучении процессов измельчения в центробежной мельнице надо иметь в виду, что в отличие от шаровой и вибрационной мельниц, в центробежной мельнице вещество находится в течении короткого времени (менее 1 секунды) и продолжительность обработки можно увеличивать проводя повторные пропускания измельчаемого материала через рабочую камеру. На рис. 4.1.3 приведены кривые интегрального и дифференциального распределения исходного порошка, а так же распределения частиц измельченных на центробежной мельнице. Из вида интегрального и дифференциального распределений частиц по размерам, приведенных на рис. 4.1.3 видно, что размеры частиц исходного порошка серы расположены в интервале от 10 мкм до 200 мкм, причем 55% частиц имеет размер больше 50 мкм.

В результате однократного измельчения в центробежной мельнице, происходит существенное уменьшение размеров частиц. Распределение перемещается в интервале 8 мкм - 60 мкм и из которых 50% частиц лежит ниже 30 мкм.

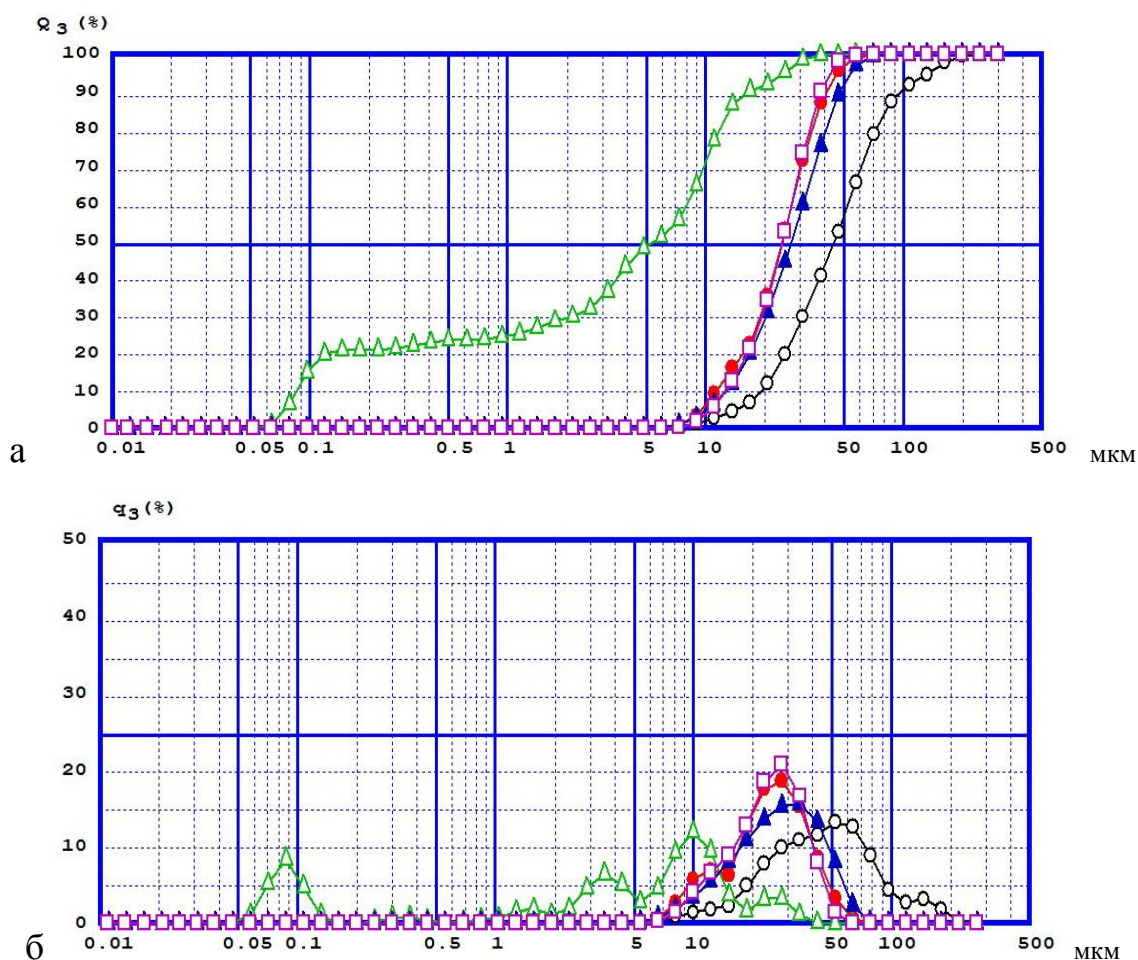


Рис. 4.1.3. Кривые интегрального (а) и дифференциального (б) распределения частиц серы по размерам после измельчения в центробежной мельнице: ○ – исходная кривая; ● - после однократного измельчения; △ - после двукратного измельчения; ▲ - после трехкратного измельчения; □ - после четырехкратного измельчения.

Последующая повторная обработка порошка позволяет получить существенное (около 20 %) количество высокодисперсной серы с размерами от 70 нм до 1 мкм, причем 50% от всего количества частиц имеет размер ниже 5 мкм. Таким образом, в отличие от шаровой мельницы измельчение в центробежной мельнице позволяет получать существенную долю субмикронных частиц. Анализ показал (см. рис. 4.1.3), что последующие обработки (трех и четырех кратные) не приводят к уменьшению размеров частиц, а наоборот, размеры частиц увеличиваются в результате их слипания.

Таким образом, в результате измельчения в центробежной мельнице было установлено, что наименьший размер частиц наблюдается для порошка который был дважды пропущен через рабочую камеру центробежной мельницы (рис. 4.1.3.

(кривая с маркером \triangle). В результате такого измельчения можно получить в центробежной мельнице 50% порошка серы с размерами менее 5 мкм, причем 20% порошка имеют размер меньше 100 нм. Таким образом, измельчение в центробежной мельнице позволяет получать около 20 % частиц в наноразмерном диапазоне без применения каких либо диспергаторов.

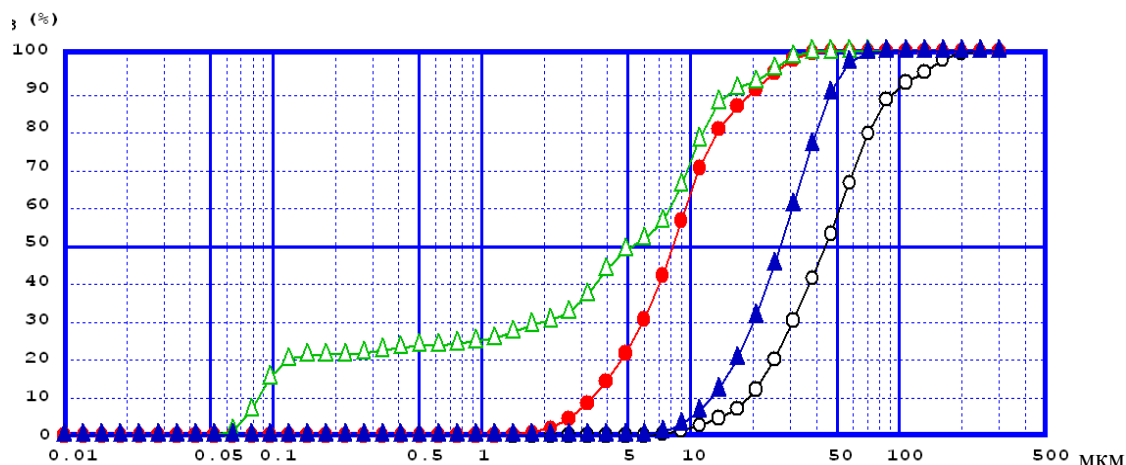


Рис. 4.1.4. Кривые интегрального распределения частиц серы по размерам:
 ○ – исходное распределение; ● – измельчение в шаровой мельнице с добавкой аэросила А-175; △ - после двукратного измельчения в центробежной мельнице, ▲ - после трехкратного измельчения в центробежной мельнице,

Таким образом, процесс измельчения в центробежной мельнице завершился после двукратной обработки, и в дальнейшем размеры частиц не уменьшались. Наблюдаемые особенности измельчения серы согласуются с общими тенденциями измельчения материалов в дезинтеграторах [34,104-107], согласно которым интенсивное измельчение порошков происходит на ранних стадиях обработки, частицы порошка измельчаются до определенного размера и в дальнейшем измельчение прекращается. Но в отличие от предыдущих работ была установлена возможность получения существенной доли (более 20%) частиц в субмикронном диапазоне причем около 20% от общего числа частиц имеет размер меньше 100 нм.

В центробежной мельнице в отличие от шаровой и вибрационной и других соударение частиц измельчаемого материала с ударными элементами ротора происходит в режиме свободного удара, когда частица в полете сталкивается с ог-

ромной скоростью с билами центробежной мельницы. Огромная скорость соударения порядка 200 – 300 м/с вызывает напряжения в кристаллической решетке измельчаемого материала позволяющие разрушать материал на мельчайшие частицы. Причем в случае измельчения серы частицы порошка измельчаются до наноразмеров. При измельчении серы расходуется 0,06 Вт/г. Экспериментально было установлено, что увеличение кратности обработки до трех и выше приводит к слипанию частиц порошка. Явление слипания порошка в образования большего размера приводит к уменьшению энергии и свойственно дисперсным системам, наблюдается для всех видов мельниц.

4.1.2. Рентгеновский анализ частиц серы

Рентгеновские измерения проводились на дифрактометре Rigaku Ultima 4, который позволяет с высокой точностью определять и идентифицировать рентгеновские пики веществ. На рентгенограммах исходных и механически обработанных образцов наблюдались рентгеновские пики, соответствующие только орторомбической фазе элементной серы, но параметры этих пиков (ширина и положение) менялись в процессе механической обработки. Сравнение параметров элементарной ячейки исходного образца ($a=1.0453(15)$ нм; $b=1.2812(15)$ нм; $c=2.4599(45)$ нм) с соответствующими данными из библиотеки рентгеновских данных картотеки JCPDS ($a=1.0437$ нм; $b=1.2845$ нм; $c=2.4369$ нм) показывает, что они находятся в хорошем согласии. На рис. 4.1.5 приведена обзорная дифрактограмма исходного порошка элементной серы (линии синего цвета). Наряду с дифрактограммой исходного образца серы на рис. 4.1.6 приведена дифрактограмма порошка серы, полученный в результате двукратной обработки на центробежной мельнице Alpine Z-160.

Основным параметром, характеризующим отклонения кристаллической решетки от идеального порядка, является интегральная ширина линий. При анализе ширины линий различают инструментальное уширение – величину, определяемую характеристиками дифрактометра, а также физическое уширение, которое

обусловлено особенностями рассеяния рентгеновских лучей на испытуемом образце [108-110].

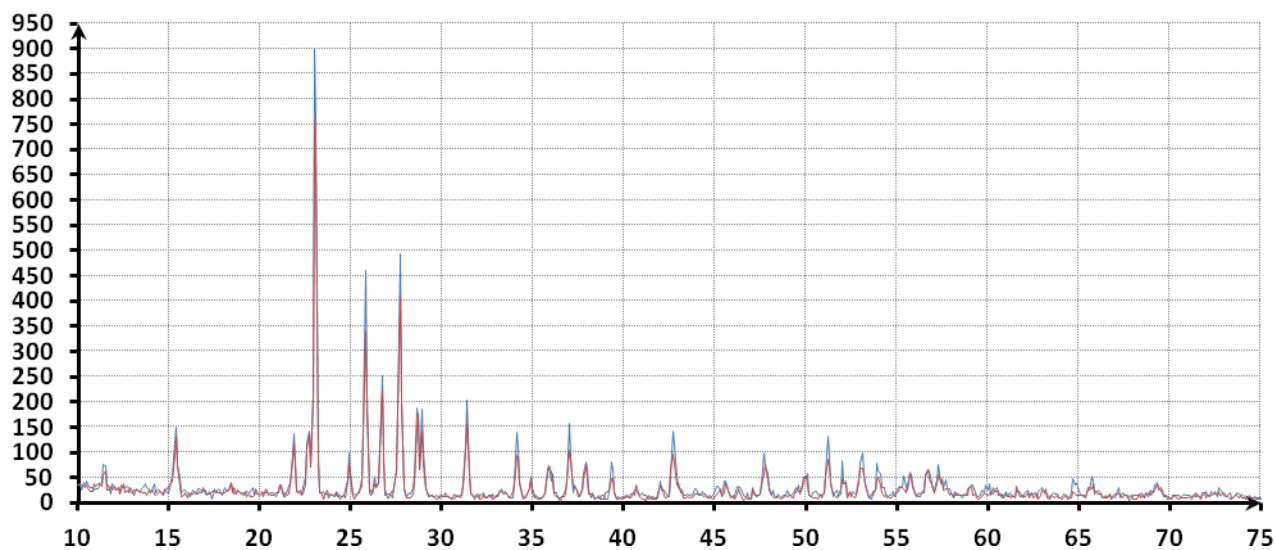


Рис. 4.1.5. Рентгенограммы исходной серы (--) и двукратнообработанной в центробежной мельнице (—)

Из рисунка видно, что механическая обработка приводит к уширению рентгеновских дифракционных линий.

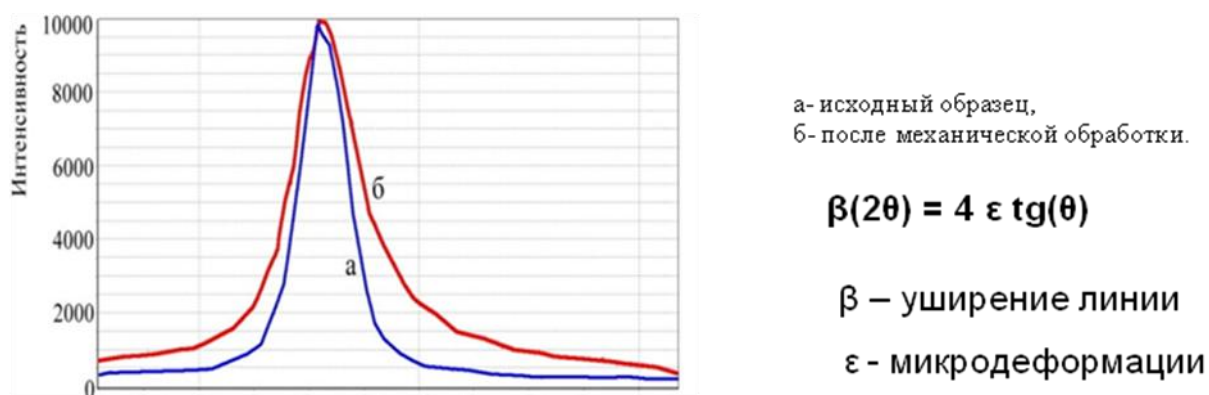


Рис. 4.1.6. Рентгенограммы исходной серы (--) и двукратнообработанной в центробежной мельнице (—)

Существенное изменение ширины линий в результате механической обработки указывает на наличие в образцах физического уширения. К заметному изменению уширения линий может привести достаточно малый размер блоков $\langle D \rangle$, а также наличие в образце микрoдеформаций ϵ (т.е. присутствие внутри частиц областей с вариацией периода решетки). Для изучения физического уширения необходимо исключить инструментальное уширение. Это можно сделать, если най-

ти в эксперименте профили линий как для исследуемого образца, в котором линии расширены еще и за счет физического размытия, так и для образца (эталона), в котором физическое размытие отсутствует. В качестве такого эталона в экспериментах по механической обработке твердых веществ выбирают исходный необработанный образец. В работе для выделения физического уширения линий использован метод аппроксимаций, изложенный в [108].

Принципиальная возможность разделения эффектов мелкодисперсности (влияния размеров кристаллитов) и микронапряжений основана на различной их зависимости от величины угла дифракции. Поэтому изучение этих эффектов должно проводиться минимум для двух порядков отражения от одной и той же кристаллографической плоскости. Выражение, связывающее микродеформации и величины блоков, имеет вид:

$$\beta(2\theta) = \lambda / (\langle D \rangle \cos(\theta)) + 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta) . \quad (4.1.1)$$

Здесь θ – угол дифракции (градусы), λ – длина волны излучения (нм), $\langle D \rangle$ – средний размер блока кристаллита (нм), ε – микродеформации (безразмерная величина), $\beta(2\theta)$ – физическое уширение линии определяется как разница между шириной эталонной линии $\beta_{\text{ЭТ}}(2\theta)$ и ширины линии $\beta_{\text{МО}}(2\theta)$ образца механически обработанного мельнице:

$$\beta(2\theta) = \beta_{\text{МО}}(2\theta) - \beta_{\text{ЭТ}}(2\theta)$$

Величины $\beta_{\text{МО}}(2\theta)$ и $\beta_{\text{ЭТ}}(2\theta)$ измеряются в радианах. Если в кристалле отсутствуют микродеформации, размытие линий обуславливается размерами блоков (блочное уширение), в этом случае для обоих типов функций получаем:

$$\beta(2\theta) = \lambda / (\langle D \rangle \cos(\theta)) . \quad (4.1.2)$$

Для линий, размытых только за счет микродеформаций (деформационное уширение), для обоих типов функций получаем:

$$\beta(2\theta) = 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta) . \quad (4.1.3)$$

На рисунках 4.1.7. приведены зависимости интегральных ширины линий ((313), (135)), (026) от продолжительности обработки.

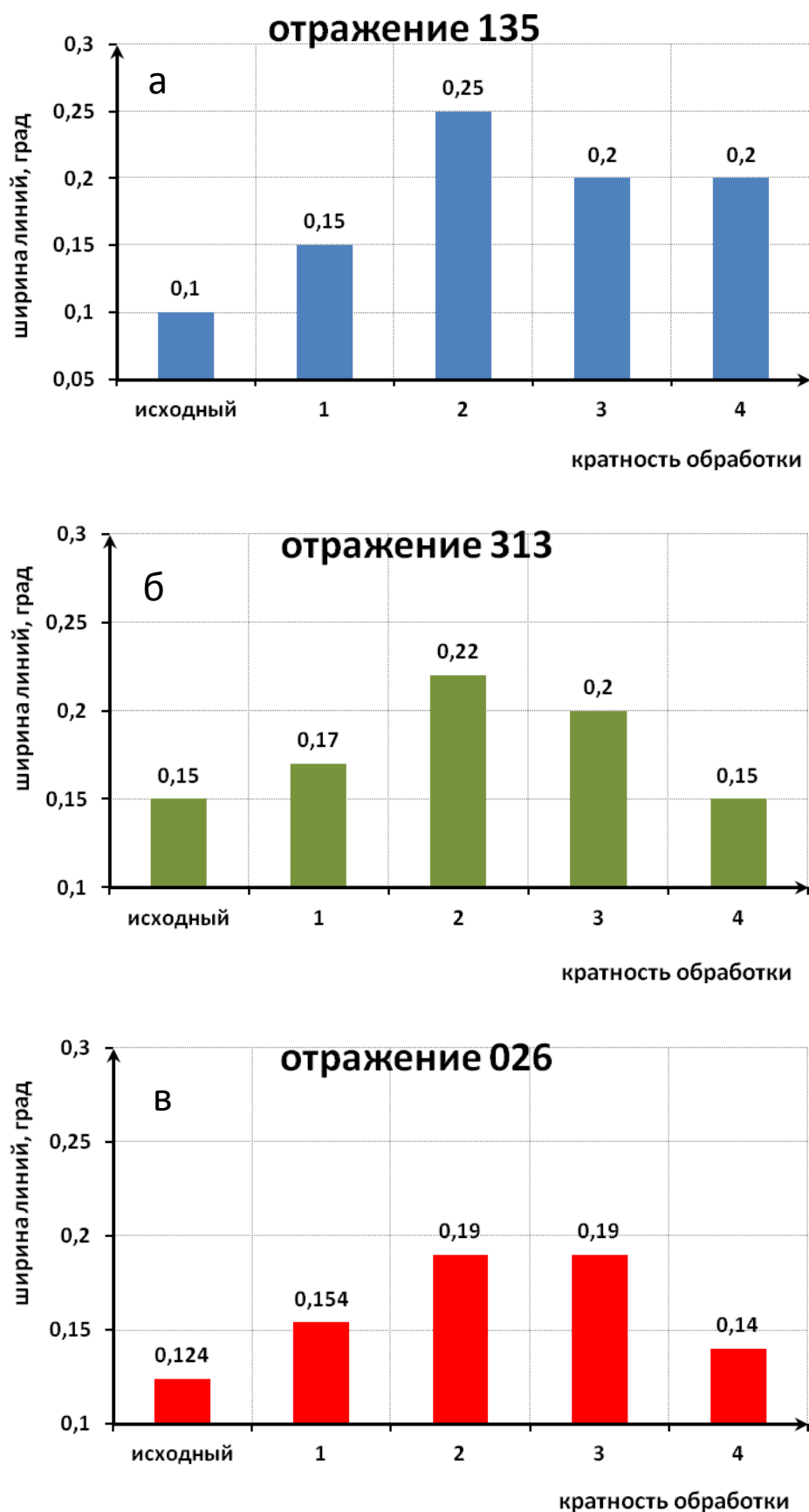


Рис. 4.1.7. Зависимость интегральной ширины линий (135), (313), (026) серы от кратности обработки в центробежной мельнице. Ширина линий приведена в градусах.

Из рисунка видна синхронность поведения интегральной ширины линий на всех трех графиках. Видно так же насколько существенно увеличивается ширина линий. Например, ширина линий (135) после однократной обработки увеличивается на 50 %, а после двукратной обработки увеличивается в 2,5 раз. Для отражений (313) и (026) максимальное уширение линий в 1,5 достигнуто также после двукратной обработки. К настоящему времени установлено [80], что реакционная способность и растворимость механически активированных веществ коррелирует с величиной микродеформации, определяемой из рентгеновского дифракционного эксперимента. Например в [81] выявлена зависимость растворимости элементной серы от интегральной ширины линий. Обычно уравнение (4.1.1) используется для определения величин ϵ и $\langle D \rangle$, при этом привлекают пару отражений от параллельных плоскостей, например, (200) и (400). Но для, измеренных в эксперименте отражений, в дифракционном спектре серы невозможно подобрать пару отражений. Поэтому для оценки значений микродеформаций механически обработанных образцов серы был использован метод определения величин микродеформаций по величине физического уширения одной линии согласно формуле деформационного уширения (4.1.3). В качестве исходного образца относительно которого определяли уширение был выбран образец не измельченной комовой серы. Микродеформации, рассчитанные по формуле (4.1.3) $\epsilon = 4 \operatorname{tg}(\theta) / \beta(2\theta)$ дали значения равные $\epsilon=0,07-0,08\%$, для отражения (135) после первой обработки, при этом были использованы значения физического уширения $\beta(2\theta)$. Измерения показали, что сразу же после первой обработки, например, у отражения (135) возникают микродеформации равные $\epsilon=0,07-0,08\%$. Физический смысл величины микродеформации заключается в том, что она отражает степень разупорядочения кристаллической решетки вещества. А максимального значения равного $\epsilon=0,13\%$ они достигают для образца, прошедшего 2-х кратную обработку, дальнейшая обработка образцов приводит к уменьшению величин микродеформаций до 0,10%. Двукратная обработка образца в центробежной мельнице привела к увеличению реакционной способности серы при осуществлении реакции синтеза полисульфида кальция,

что выразилось в виде увеличения выхода целевого продукта и уменьшения отходов (см. глава 4. раздел 4.2). Образец после двукратной обработки имел максимальное значение ширины линий на рис. 4.1.7. Таким образом, максимальные значения интегральной ширины для всех трех линий (135), (026), (313) серы наблюдаются для образца прошедшего двукратную обработку.

Для установления степени зависимости физических величин друг от друга вычисляют коэффициент корреляции — это величина, которая может варьировать в пределах от +1 до -1. В случае полной положительной корреляции этот коэффициент равен плюс 1, а при полной отрицательной — минус 1. Чем ближе $|r|$ к единице, тем теснее связь. При $r = \pm 1$ корреляционная связь представляет линейную функциональную зависимость. При этом все наблюдаемые значения располагаются на прямой линии. При $r = 0$ линейная корреляционная связь отсутствует. При этом линия регрессии параллельна оси Ox . Если $r > 0$, то корреляционная связь между переменными называется прямой, если $r < 0$ — обратной. При прямой (обратной) связи увеличение одной из переменных ведет к увеличению (уменьшению) средней другой.

Таблица 4.1.1. Значения интегральной ширины линий и величины микродеформаций, рассчитанные по формуле (4.1.3)

№ обработки	Интегральная ширина (градусы)			микродеформация отражение (135) (%)
	135	026	313	
Исходный	0,1	0,12	0,15	0
1	0,15	0,15	0,17	0,08
2	0,25	0,19	0,22	0,14
3	0,20	0,19	0,20	0,10
4	0,20	0,14	0,15	0,10

Таблица 4.1.2. Расчет коэффициентов корреляции между шириной различных линий, микродеформациями.

№ по порядку	пара физических величин, между которыми устанавливается связь	коэффициент корреляции r
1	интегральной шириной отражения (135) и (026)	0,81
2	интегральной шириной отражения (026) и (313)	0,96
3	интегральной шириной отражения (135) и (313)	0,74

Расчеты коэффициента корреляции, приведенные по формуле (3.4.1) и с использованием экспериментальных данных приведенных на рисунках 4.1.7, а также с использованием данных таблицы 4.1.1 показали сильную корреляцию между интегральной шириной различных отражений.

4.1.3. Термический анализ частиц серы

Известно [4,5], что на кривой ДСК серы имеется три тепловых эффекта, соответствующие структурному переходу, плавлению и полимеризации. Интенсивная механическая обработка в центробежной мельнице привела к изменению структурных характеристик – увеличению интегральной ширины рентгеновских дифракционных линий (см. таб. 4.1.1). Для того чтобы исследовать сопровождаются структурные изменения трансформации энергетического состояния кристаллической решетки серы были проведены термические исследования с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК). Кривые ДСК были сняты для всех образцов серы: исходного и пяти механически активированных образцов. Во всех случаях была использована одна и та же скорость нагрева равная 20⁰С/мин. Результаты приведены на рисунке 4.1.8.

На кривой ДСК для исходного порошка серы (кривая 1 на рис.4.1.8) расположены три эндотермических эффекта, первый из которых соответствует структурному переходу серы из кристаллической решетки орторомбической симметрии S_{α} в моноклинную S_{β} (интервал температур от 104⁰С до 118⁰С), второй - плавлению серы (интервал температур от 119⁰С до 133⁰С), а третий, лежащий в интерва-

ле 170-206⁰С, соответствует процессу полимеризации серы и сопровождается резким увеличением вязкости.

Исходная сера (кривая № 0) начинает переходить из α серы в β серу в температурном интервале от 104⁰С до 118⁰С, экстремум пика приходится на 111⁰С,

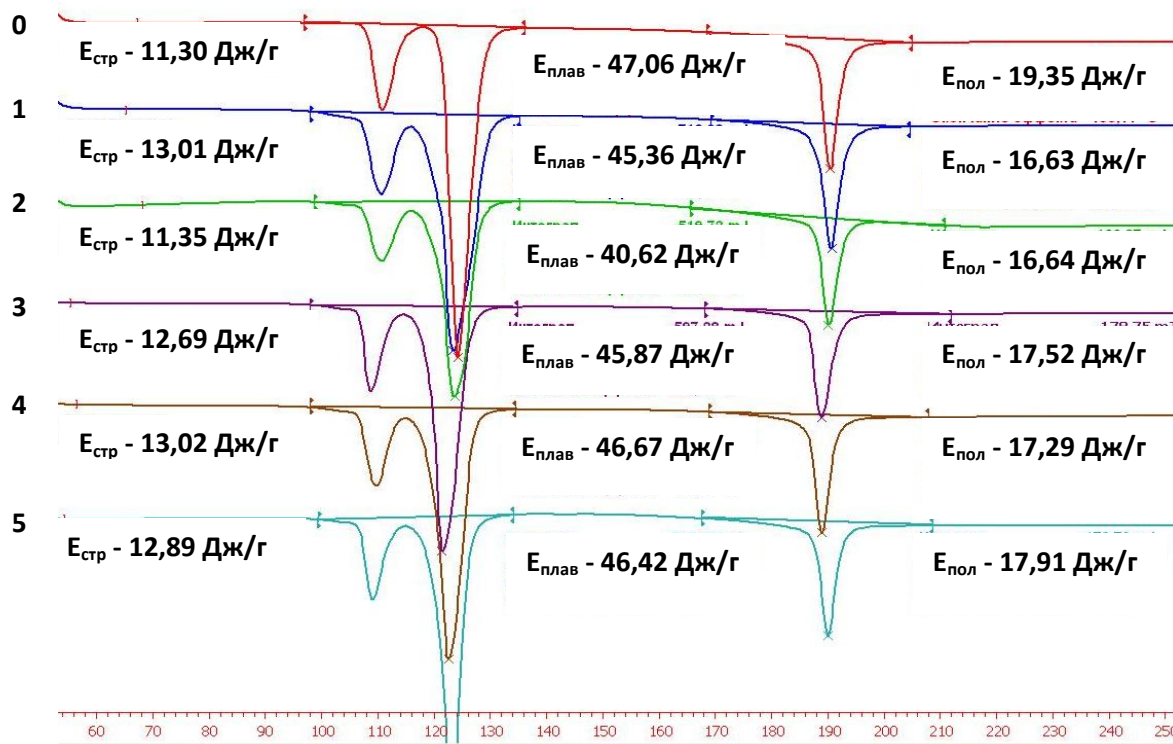


Рис. 4.1.8. Влияние кратности обработки серы на кривые ДСК : кривая 1 - тепловые эффекты для исходной серы, кривая 2 -6 тепловые эффекты, полученные после обработки в центробежной мельнице;

энергия перехода соответствует 11,9 Дж/г . В температурном интервале с 118⁰С до 133⁰С происходит плавление серы до жидкого состояния, максимальный пик приходится на 123⁰С, а энергия перехода соответствует 46,51 Дж/г. В этом температурном интервале сера находится в виде жидкости, которая представляет собой свободно, движущиеся в виде колец молекулы S_8 . Общая энергия двух тепловых эффектов - структурного и плавления составляет $\Delta E_f = 58,41$ Дж/г.

Сера однократно обработанная (кривая № 1) начинает переходить из α серы в β серу при температуре 99⁰С экстремум этого пика приходится на 111⁰С при этом четкого перехода не наблюдается, и параллельно начинает, происходить процесс плавления, серы в жидкое состояние, экстремум этого пика приходится на 123⁰С,

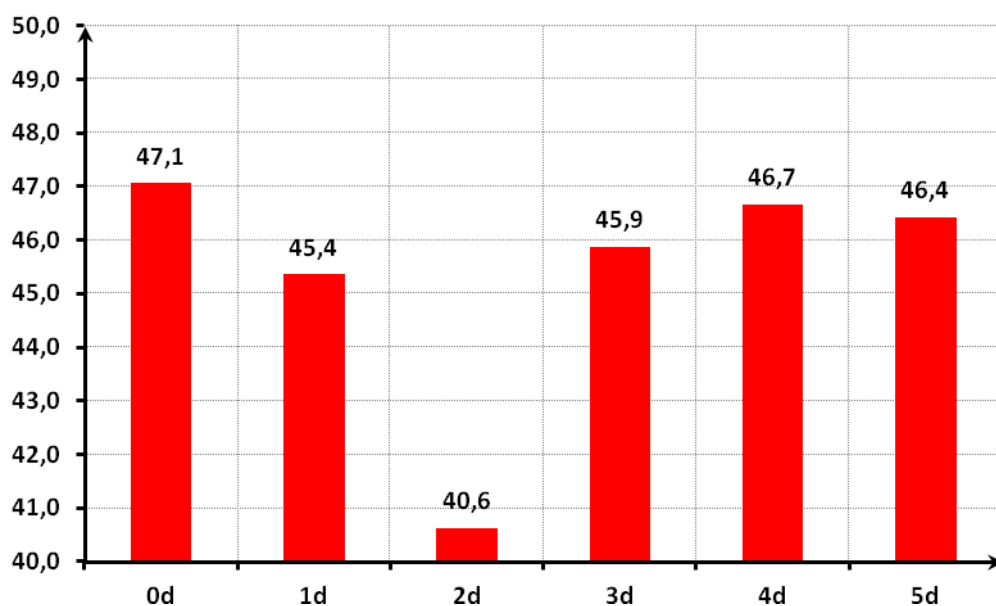
а общая энергия перехода плавления соответствует $\Delta E_f = 51,96$ Дж/г. Окончание процесса плавления наблюдается при 134°C .

Сера двукратно обработанная (кривая № 2) начинает переходить из α серы в β серу при температуре 99°C максимальный пик приходится на 111°C при этом четкого перехода не наблюдается, и параллельно начинает, происходит процесс плавления, серы в жидкое состояние, экстремум этого пика приходится на 123°C , а общая энергия перехода плавления соответствует $\Delta E_f - 51,96$ Дж/г. Окончание процесса наблюдается при 134°C .

Процесс полимеризации серы при более высоких температурах имеет свои отличия. Исходная сера (кривая № 1) начинает процесс полимеризации в температурном интервале от 70°C до 206°C , экстремум этого пика наблюдается при 189°C , энергия перехода соответствует ΔE_p полимеризация $\Delta E_p - 19,35$ Дж/г. Сера двукратно обработанная (кривая № 2) начинает процесс полимеризации в температурном интервале от 156°C до 210°C , экстремум этого пика соответствует 189°C , энергия перехода наблюдается $\Delta E_p = 16,63$ Дж/г.

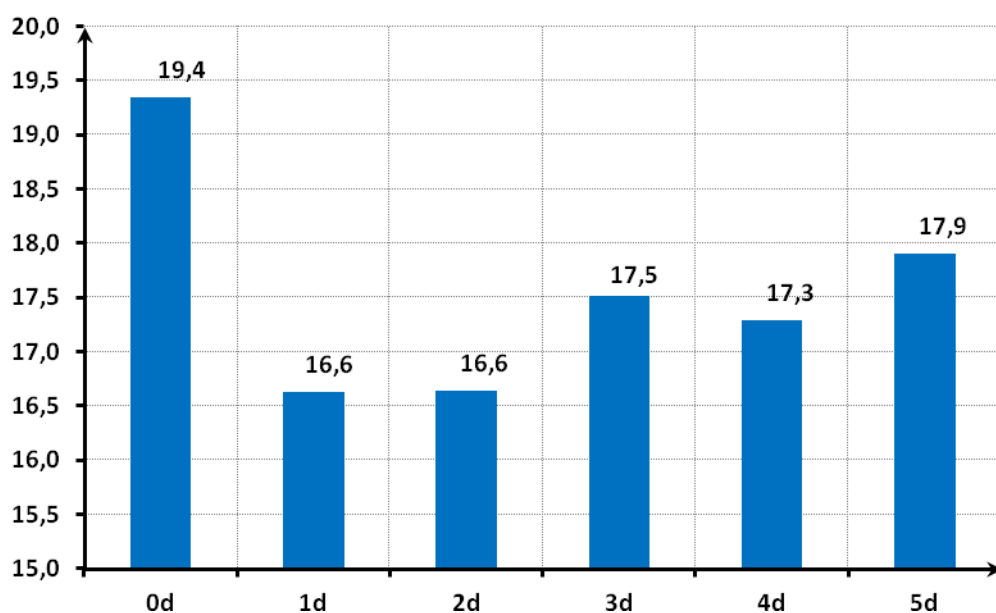
Обнаружено, что в результате механической обработки в центробежной мельнице наибольшие изменения термических характеристик серы наблюдаются для двукратно обработанного образца (кривая 2 на рис.4.1.8), для которого на рис. 4.1.4 наблюдались наименьшие размеры частиц. Изменения выражаются в виде уменьшения энергии плавления – после двукратной обработки энергия плавления уменьшается на 16%, далее энергия плавления вновь увеличивается (см. рис.4.1.9). Аналогичные изменения наблюдаются и для энергии полимеризации: для одно - и двукратно обработанных образцов энергия полимеризации уменьшается на 17%, далее энергия полимеризации вновь возрастает. Наблюдаемый факт указывает на нелинейный характер зависимости энергий фазовых переходов от продолжительности механической обработки. Подобные зависимости наблюдаются в механохимии [107] и указывают на сложный характер обмена энергиями между измельчительным устройством и частицами измельчаемого материала.

Е плавления



а

Е полимеризации



б

Рис. 4.1.9. Зависимости энергий плавления (а) и энергии полимеризации (б) от кратности обработки в центробежной мельнице (d кратность обработки)

Интересно сравнить значения энергий плавления и полимеризации после обработки на разных мельницах (см. кривые ДСК на рис.4.1.11), на котором видна существенная зависимость тепловых эффектов. На рис. 4.1.10 приведены энергии плавления и полимеризации после обработки на роликовой и центробежной

мельницах. Из рис. 4.1.10 видно, что обработка исходного образца комовой серы в роликовой мельнице приводит к уменьшению энергии плавления на 4%, а обработка в центробежной мельнице уменьшает энергию плавления на 16%.

Обработка исходного образца комовой серы в роликовой мельнице приводит к уменьшению энергии полимеризации на 12%, а обработка в центробежной мельнице уменьшает энергию плавления на 17%. Таким образом, характер и интенсивность механической обработки существенно влияют на термодинамические характеристики механически активированных образцов. Заметно на 16% уменьшается и величина теплового эффекта, соответствующего полимеризации серы.

Таким образом, в процессе механической активации в центробежной мельнице происходит накопление энергии в частицах порошка серы, которая облегчает протекание всех фазовых процессов: структурного перехода, плавления и полимеризации.

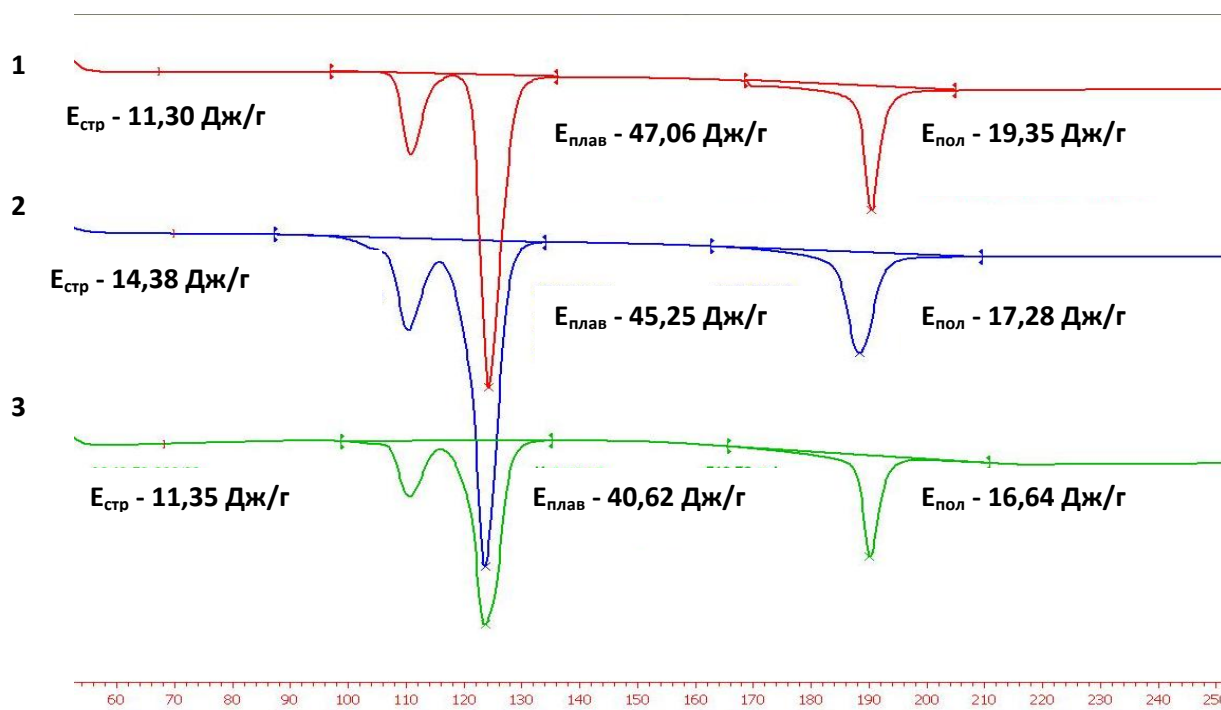


Рис. 4.1.10. Кривые ДСК для разных типов серы: кривая 1 - тепловые эффекты для исходной серы, кривая 2- тепловые эффекты, полученные после обработки в роликовой мельнице; кривая 3- тепловые эффекты, полученные для серы после обработки в центробежной мельнице.

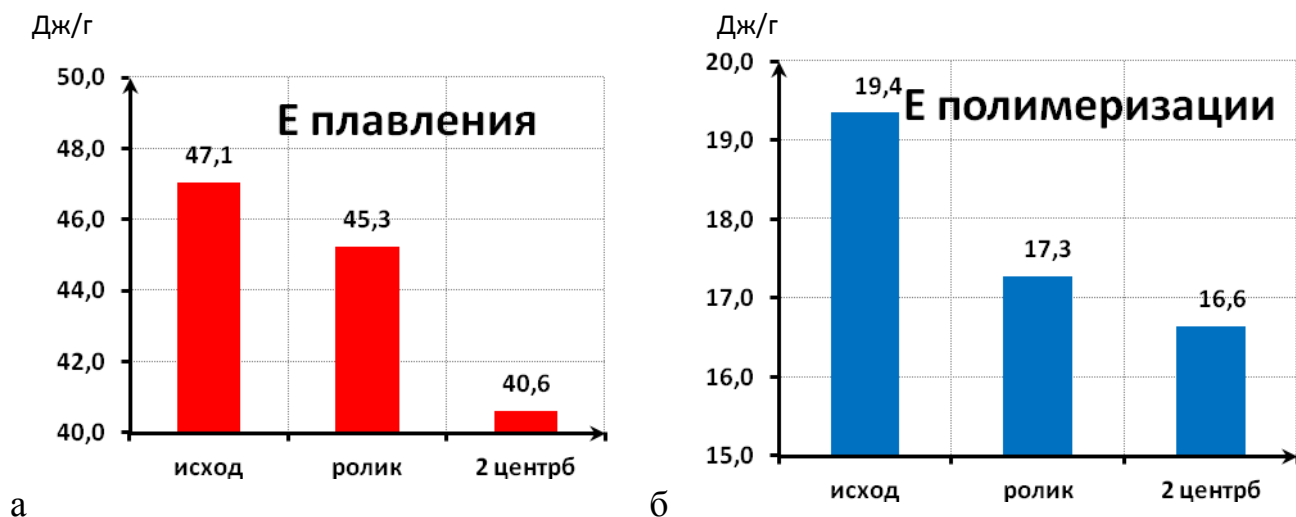


Рис. 4.1.11. Зависимости энергий плавления (а) и энергии полимеризации (б) от для исходного образца (1), образца обработанного в роликовой (2) и в центробежной мельнице (двукратно обработанный образец).

Механически обработанные порошки серы были использованы для получения растворов полисульфидов: натрия, калия, лития, кальция, бария, стронция. Полисульфиды были получены реакцией в водных растворах серы с соответствующим гидроксидом при атмосферном давлении и температуре 100°C . Было установлено, что применение механической активации существенно улучшает процесс получения полисульфидов щелочноземельных металлов, и выражается в увеличении концентрации полисульфидного раствора и уменьшении отходов. Количество не прореагировавших компонентов уменьшалось с 35-40% до 3-7%.

4.2. Получение полисульфидных растворов и их свойства

Важнейшим параметром при получении полисульфида кальция является концентрация раствора. При проведении экспериментов с окисью кальция из разных месторождений выяснилось, что при использовании одной и той же серы и окиси кальция из разных источников получаются растворы разной плотности (см. таблицу 4.2.1). Методика определения плотности проводилась ареометрами ГОСТ 18481-81 по методике измерения плотности согласно ГОСТ 18995.1-73, которая позволяет определять плотность с точностью до $0,001 \text{ г/см}^3$ (см рис. 4.2.1).



Рис. 4.2.1. Ареометр

То есть, качество извести из разных месторождений разное и оказывает влияние на процесс получения полисульфида кальция. Также сравнивались результаты получения полисульфида кальция с применением водопроводной и дистиллированной воды. Было установлено, что использование в процессе получения полисульфида кальция дистиллированной воды (первый столбец таблицы 4.2.1) не оказывает влияния на концентрацию раствора, и этот факт является положительным так как позволяет использовать обычную водопроводную воду в процессах получения полисульфида кальция в промышленных масштабах.

Далее было рассмотрено влияние механической активации серы на процесс получения полисульфида кальция. Были получены образцы с разной кратностью обработки в центробежной мельнице и с ними была проведена реакция образования полисульфида кальция (см. таблицу 4.2.2)

Таблица 4.2.1 Влияние извести из разных месторождений, использованной в качестве сырья для получения полисульфида кальция при атмосферном давлении и 100°C.

	Пушонка (известь негашеная)					
	ГОСТ 9179-77				ТУ 5744-001-42976689-2005	
изготовитель	1	1	2	3	4	4
CaO:S:H ₂ O	1:3:11	1:3:11	1:3:11	1:3:11	1:3:11	1:3:11
H ₂ O	Дистиллированная вода	Водопроводная вода	Водопроводная вода	Водопроводная вода	Дистиллированная вода	Водопроводная вода
ρ	1,182	1,182	1,220	1,173	1,196	1,194
Время, мин	180	180	180	180	180	180

1. Пушонка Самара – Пушонка известь ГОСТ 9179-77 (Произведено ЧП «Зайнутдинов» по технологии АО «Монитор», г. Самара, 18 км Московского шоссе, п. Жигулевские сады)

2. Пушонка Елабуга (жигулевская) – Известь Строительная ГОСТ 9179-77 (изготовитель ОАО «Жигулевские стройматериалы», Татарстан, г. Елабуга, ул. Чапаева, 62, Расфасовано: ЧП Гудь Владимир Михайлович)

3. Пушонка Янаул - Известь Строительная ГОСТ 9179-77 (Расфасовано: ИП Салимгареев И.З., Республика Башкортостан, г. Янаул, ул. Некрасова, 1-51.)

4. Пушонка Стерлитамак – ТУ 5744-001-42976689-2005 «Известь комовая технологическая. Технические условия» с изменением №1, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Джамбула, 5.

Таблица 4.2.2 Свойства продукта реакции получения полисульфида кальция от кратности обработки в центробежной мельнице

Образец, кратности обработки	Средний размер частиц, мкм	Плотность раствора, г/см ³	Объем Раствора без осадка, мл	Количество сухого осадка, г.	Количество серы в осадке, г.	Продолжительность реакции, мин
исходный	45	1,18	372	51,76	25,48	70
1	25	1,22	371	48,07	17,32	70
2	5	1,27	371	25,77	14,22	70
3	25	1,23	368	36,98	18,43	70
4	28	1,20	369	45,14	22,14	70
5	28	1,22	369	32,03	17,79	70

Количество осадка определялась следующим образом. После охлаждения полисульфидного раствора осадок, образовавшийся на дне колбы отделяли от раствора декантацией, осадок представлявший собой суспензию темно-зеленого цвета перемещали на воронку с фильтром. Осадок на фильтре высушивали до постоянного веса при комнатной температуре. Осадок представлял собой смесь не прореагировавшей серы и гидроксида кальция. Для определения количества серы

осадок был смешан с 10 % раствором соляной кислоты, далее был промыт водой и высушен до постоянного веса.

Из данных приведенных в таблице 4.2.2. видно, что концентрация раствора существенно зависит от кратности обработки, первая же обработка приводит к увеличению концентрации раствора с $1,18 \text{ г/см}^3$ до $1,218 \text{ г/см}^3$. Последующая вторая обработка привела к увеличению плотности раствора до $1,27 \text{ г/см}^3$. В тоже время дальнейшая трехкратная обработка привела к уменьшению плотности раствора до $1,23 \text{ г/см}^3$. Последующие четырех и пятикратная обработки привели к увеличению.

Результаты, приведенные в таблице 4.2.2. согласуются с данными по измельчению серы в центробежной мельнице (рис. 4.1.5. и 4.1.7.), а также с данными полученными с помощью ДСК (рис. 4.1.9). Данные приведенные в таблице 4.2.2. можно интерпретировать следующим образом. Для исходного порошка серы которой был предварительно измельчен в роликовой мельнице, средний размер частиц равен 45 мкм. Однократная обработка в центробежной мельнице приводит к уменьшению среднего размера частиц до 25 мкм. Последующая вторая обработка привела к существенному уменьшению среднего размера частиц до 5 мкм и одновременно уменьшила энергию плавления на 16% по сравнению с исходным образцом. Последующая трехкратная обработка увеличивает размер частиц и энергию плавления, которая практически сравниваются с соответствующими значениями для однократно обработанного образца. Таким образом, образец прошедший двукратную обработку имеет и наименьшие размеры, и минимальные значения энергии плавления (см рис. 4.1.9.а). И это обстоятельство приводит к увеличению концентрации раствора до максимального значения $1,27 \text{ г/см}^3$ и уменьшению количества отходов (см таблица 4.2.2.).

На ряду с изучением влияния измельчения серы в центробежной мельнице на процесс образования полисульфида кальция было изучено влияние измельчения серы в шаровой мельнице. Порошок серы, предварительно измельченный в роликовой мельнице был дополнительно измельчен в шаровой мельнице в течение 30 и 60 минут. Далее осуществлялся процесс получения полисульфида каль-

ция так же как и в случае центробежной мельницы. Из таблицы 4.2.3 видно, что измельчение в шаровой мельнице не приводит к заметному изменению концентрации раствора полисульфида кальция.

Таблица 4.2.3 Результаты полученные с серой, обработанной в шаровой мельнице

Время обработки	Плотность раствора, г/см ³	Объем Раствора без осадка, мл	Количество сухого осадка, г.	Количество серы в осадке, г.	Продолжительность реакции, мин
30 минут	1,188	380	55,8	26,3	70
60 минут	1,175	392	58,9	27,5	70

Следует отметить, что процесс образования полисульфидов щелочных металлов протекает существенно легче, например, можно получить достаточно концентрированный раствор полисульфида калия и натрия с плотностью 1,40 г/см³. Нами были получены растворы полисульфидов лития, натрия и калия.

Ниже в таблице 4.2.4 приведен перечень полученных полисульфидов, состав и их свойства. Сразу укажем, что в водной среде были получены все полисульфиды (Li, Na, K, Ca, Ba, Sr) за исключением полисульфида магния, который был получен лишь с использованием механически активированной серы в среде диэтиленгликоля при 180⁰С. Результаты представлены в таблице 4.2.4.

Таблица 4.2.4. Полисульфидные растворы полученные с использованием различных щелочных и щелочноземельных металлов.

полисульфид	плотность г/см ³	Время реакции мин.
лития	1,11 – 1,16	100 - 120
натрия	1,14 – 1,34	40 - 60
калия	1,15 – 1,40	40 - 60
кальция	1,15 – 1,30	70 - 120
стронция	1,02 – 1,11	100 - 120
бария	1,02 – 1,23	180 - 240

Все полученные полисульфиды были использованы в качестве источников высокодисперсных частиц серы. Растворы полисульфидов можно хранить в течение длительного времени в герметичной таре под изолирующим слоем масла и в нужный момент времени выделить из них высокодисперсные частицы серы. Это достигается путем разбавления раствора водой или смешиванием его с растворами кислот. Необходимо отметить что растворы полисульфидов имеют щелочную реакцию с рН от 9 до 12, и в растворах полисульфидов содержится определенное количество гидроокиси. Например, в растворе полисульфида кальция с плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ содержится 8,5% Ca(OH)_2 . Полисульфидная форма серосодержащего соединения удобна тем что позволяет генерировать нано частицы серы в момент их применения, что существенно повышает эффект их использования. Это обстоятельство успешно применяется при использовании полисульфида кальция в качестве экологически безопасного фунгицидного и акарицидного препарата [31,111].

В главе 2.4 приводятся немногочисленные сведения о физико-химических свойствах полисульфидов и направлениях применения полисульфидных растворов [112-116], систематического изучения процесса образования частиц серы из полисульфидных растворов не проводилось. В настоящее время развитие экспериментальной техники позволяет провести детальные исследования процессов образования высокодисперсных части в жидких средах. Например, лазерный анализатор размеров частиц использованный в работе позволяет проводить измерения размеров частиц в режиме реального времени отображая на экране распределения частиц по размерам каждые 5 секунд. Таким образом экспериментальная техника позволяет детализировать процессы протекающие в дисперсиях с разрешением в 5 секунд. Ниже в главе 4.3 рассматривается процесс образования частиц серы из полисульфидных растворов и характер изменения размеров частиц во времени и проследить как влияет введение тех или иных химических веществ на размеры частиц.

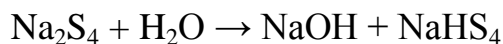
4.3. Образование высокодисперсных частиц серы при химическом осаждении из водных растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов

Полученные выше полисульфидные растворы щелочных и щелочноземельных металлов содержат серу в составе полисульфидных молекул, эти растворы устойчивы в хранении в течение длительного времени в герметичной емкости. Далее полисульфидные растворы щелочных и щелочноземельных металлов могут быть использованы в качестве источников высокодисперсной серы. Получить высокодисперсную серу из указанных выше растворов можно двумя способами. Можно разбавить водой полисульфидный раствор до концентрации от 0,1-1% при этом молекула полисульфида разрушается и в растворе появляются гидроокись металла и элементная сера которая выпадает в осадок. Вторым способом получения высокодисперсной серы является процесс смешивания полисульфидных растворов с растворами кислот. Последний способ выделения высокодисперсной серы для получения порошка является более предпочтительным т.к. в первом способе для получения порошка серы необходимо затрачивать значительное количество воды, да и сам процесс выделения дисперсной серы усложняется. В тоже время метод получения высокодисперсной серы может быть использован при опрыскивании растений разбавленными до концентрации 1-3% непосредственно перед употреблением. В этом случае высокодисперсная сера образуется непосредственно на поверхности растений при высыхании раствора. Ниже рассматриваются оба способа выделения серы из полисульфидных растворов.

4.3.1. Выделение высокодисперсных частиц серы разбавлением водных растворов полисульфидов.

Водные растворы полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов прозрачный и имеют вишнево-красный цвет, они являются истинными химическими растворами. При их разбавлении происходит гидролиз полисульфидных молекул и в водной среде появляется дисперсная фаза – частицы серы. Например при разбавление раствора полисульфида натрия водой разложение полисульфид-

ной молекулы и образование гидроокиси натрия и дисперсных частиц серы происходит согласно следующим уравнениям:



Размеры частиц определяются условиями при которых происходит образование гидрозоля серы, которой является не прозрачным и окрашивает гидрозоль в желтый цвет. Уменьшение прозрачности гидрозоля указывает на изменение оптической плотности среды. На рис. 4.3.1 приведена зависимость оптической плотности от концентрации раствора для двух видов полисульфидов. Нелинейная зависимость значений оптической плотности среды D , приведенных на рис.4.3.1, обусловлена процессами образования гидрозоля серы по мере изменения концентрации раствора. Следует отметить, что приведенная на рис.4.3.1 D - безразмерная величина, т. к. измерения ведутся в относительных единицах в данном случае в сравнении с водой. Из данных, приведенных на рис. 4.3.1 видно, что значения D для разных длин волн значительно отличаются для малых степеней разбавления, а при высоких степенях разбавления оптическая плотность мало зависит от длины волны. Наблюдаются также различия в зависимостях полисульфидов кальция и калия в зависимости от концентрации. Установлено также практически полное совпадение значений D , измеренных для разных длин волн при превышении определенной степени разбавления ($c=0.0025\text{г/см}^3$). А для длин волн $\lambda=750$ нм и $\lambda=670$ нм, значения оптической плотности близки к друг к другу на всем интервале концентраций. О возможности получения экспериментальных данных с высокой степенью достоверности можно судить, сравнивая значения размеров частиц полученных при разных условиях.

Для оценки влияния условий эксперимента на значения размера частиц, в таблице 4.3.1 приведены значения размеров частиц, полученные измерениями при различных длинах волн из растворов полисульфидов различной химической природы. Частицы серы выделялись из полисульфидных растворов методом описанным в разделе 3.6. главы 3. Главный результат этой таблицы – значения средних размеров частиц гидрозоля серы.

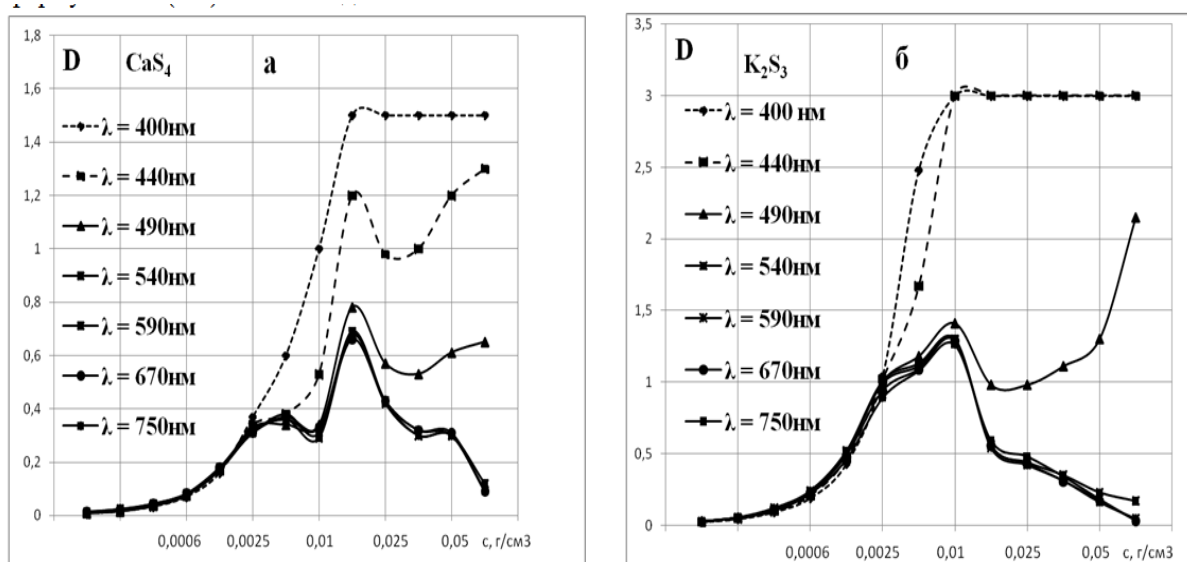


Рис. 4.3.1. Зависимость оптической плотности D от концентрации раствора полисульфида кальция и калия. Измерения проведены для нескольких значений длин волн от $\lambda=440$ нм до $\lambda=750$ нм.

Таблица 4.3.1. Размеры частиц гидрозоля серы, полученные из растворов полисульфидов щелочных, щелочноземельных металлов и их смесей.

		Размеры частиц, нм						
		CaS ₄	Na ₂ S ₄	BaS ₅	K ₂ S ₃	CaS ₄ : Na ₂ S ₄	CaS ₂ : K ₂ S ₃	CaS ₂ : BaS ₅
$\lambda=750$ нм	по всему массиву данных	24	143	146	101	37	33	37
	по данным в области концентрации $c \leq 0.0025 \text{ г/см}^3$	24	146	159	99	40	33	39
$\lambda=670$ нм	По всему массиву данных	21	125	127	87	33	28	32
	по данным в области концентрации $c \leq 0.0025 \text{ г/см}^3$	21	127	139	85	35	28	34
$\lambda=440$ нм	По всему массиву данных	12	62	57	50	17	16	18

Из таблицы видно, что наименьшие размеры частиц получают из растворов полисульфида кальция – для него характерно образование частиц наносеры с раз-

мерами 21-24 нм. В тоже время значения размеров частиц, полученных из растворов полисульфидов натрия, калия и бария существенно выше – в этом случае $r \approx 90 - 160$ нм. Последующие измерения размеров частиц на более точном оборудовании (лазерный анализатор SALD 7101 Shimadzu) позволили установить, что во всех случаях образуется первичные наночастицы со средним размером 20 нм. но так как проведение измерений на спектрометре Specol 11 занимает достаточно длительное время (несколько часов) и за это время частицы выделенные из растворов полисульфидов натрия, калия и бария успевают укрупняться до $r \approx 90 - 160$ нм. Далее в таблице приведены значения размеров частиц, полученные с применением различного диапазона концентраций – всего диапазона и диапазона концентраций, начиная с которого значения оптической плотности практически совпадают ($c=0.0025\text{г/см}^3$). Из таблицы видно, что изменение диапазона концентраций мало влияет на конечные результаты. В таблице также приведены результаты, полученные с применением разных длин волн. Из таблицы 4.3.1 видно, что значение длины волны существенно сказывается на результатах. Сравнение результатов полученных на длине волны $\lambda=750$ нм и на длине волны $\lambda=440$ нм показывает, что они могут различаться в 2-3 раз [117]. И для достоверного определения величины r нужно использовать из доступного на Specol-11 диапазона длины волн $\lambda=750$ нм или $\lambda=670$ нм, различия, между результатами которых не превышают 8-9%. Проводя измерения на этих длинах волн, мы минимизируем погрешности измерения r , а сравнивая полученные на них значения r , можно оценивать погрешность, вносимую в измерения методикой измерения.

Известно, что характеристики дисперсной фазы в течение времени могут изменяться. Может происходить процесс седиментации, коагуляции и другие явления, существенно меняющие характеристики раствора, в том числе и размеры частиц [118]. Для практического применения дисперсий наночастиц важна их устойчивость во времени. Например, при использовании биологических свойств серы можно исходный маточный раствор полисульфида разбавить непосредственно перед употреблением. Поэтому для рассматриваемых нами дисперсий наночастиц серы важна устойчивость в течение нескольких часов до их нанесения на расте-

ния. При обработке растений устойчивый в хранении раствор полисульфида кальция и других металлов разбавляется 20–30 кратно непосредственно перед употреблением. В результате происходит процесс разрушения молекулы полисульфида и образования гидрозоля серы. Визуально процесс образования гидрозоля серы наблюдается в виде потери прозрачности раствора, при этом цвет раствора меняется с красного на желтый.

В результате седиментации частиц дисперсии через несколько суток вновь прозрачным раствор становится - сера выпадала в осадок. Для того, чтобы установить временной интервал устойчивости были проведены измерения, позволившие выявить характер изменения размеров частиц во времени. Для этой цели также как и ранее готовили растворы с разной концентрацией, но измерения проводились спустя определенное время.

На рис. 4.3.2 приведены зависимости размера частиц от времени, полученные измерениями на двух разных длинах волн.

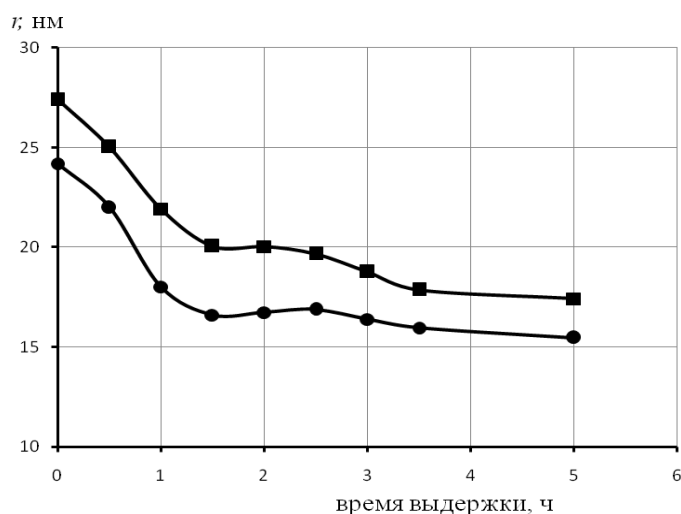


Рис. 4.3.2. Зависимость размера частиц гидрозоля серы от длительности хранения, полученная с применением полисульфида кальция

- – измерения проведены с использованием длины волны излучения $\lambda=750$ нм;
- – измерения проведены с использованием длины волны излучения $\lambda=670$ нм.

Также как и в таблице на рис. 4.3.2 наблюдается хорошая сходимость результатов измерений для двух разных длин волн. Из рисунка видно, при хранении раствора в течение первых двух часов размеры частиц постепенно уменьшаются с

24-27 нм до 15-17 нм, что, по-видимому, связано с постепенной седиментацией более крупных частиц. Далее изменение размеров частиц в течение суток практически незаметно. Таким образом, исследование показало на устойчивость гидрозоля серы в течение времени, необходимом для практического применения [119].

На рис. 4.3.2 приведены результаты для гидрозоля серы, полученного из раствора полисульфида кальция без каких-либо добавок.

Как уже отмечалось выше, сера широко используется для получения серной кислоты, коллоидной серы для защиты растений, для вулканизации резины, для изготовления серных мазей, в процессах переработки древесины и т.д. Во всех перечисленных выше направлениях сера используется в дисперсном состоянии.

В предыдущей главе 4.2 был рассмотрен процесс получения полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов в водных растворах с использованием серы, предварительно механически обработанной в центробежной мельнице, что существенно облегчило получение её водных концентрированных растворов полисульфидов с плотностью $\rho = 1.15 - 1.45 \text{ г/см}^3$. Известно, что полисульфидные молекулы устойчивы лишь в определенном диапазоне pH, разбавление этих растворов водой или растворами кислот приводит к разрушению полисульфидных молекул в результате их гидролиза и образованию частиц серы. Используемый в работе лазерный анализатор размеров частиц SALD 7101 позволяет проводить измерения в режиме реального времени через последовательные промежутки времени. Эта особенность анализатора очень удобна для изучения процесса разрушения полисульфидных молекул и образования частиц серы в водной и органической средах. В результате установлено, что процессы образования частиц серы из полисульфидных молекул в основном, от концентрации полисульфида и окислителя. Ниже будет показано, что метод химического осаждения из полисульфидных растворов позволяет получать частицы серы в широком диапазоне размеров – от десятков нанометров до сотен микрон.

Измерения размеров частиц осуществлялись при помощи лазерного анализатора размеров частиц фирмы Шимадзу (SALD-7101 Shimadzu), приведенного на рис. 3.3.2. Как уже отмечалось в главе 3.

В работе также была опробована другая схема измерений, в которой добавляли очередные порции раствора полисульфида в объем кюветы уже содержащий определенное количество введенного ранее раствора полисульфида. Постепенное увеличение концентрации введенного полисульфида позволяло измерять зависимость размеров частиц от концентрации частиц серы. Было установлено, что для анализатора SALD-7101 Shimadzu минимальная измеримая концентрация частиц серы составляла 0,06 г/л, а максимальное значение концентрации частиц серы составляло 3 г/л. Значения меньше 0,06 г/л приводят к ослаблению сигнала на датчиках анализатора, а превышение объема 3 г/л приводит к быстрому укрупнению частиц до размеров предельных для анализатора (свыше 300 мкм) и выходу за пределы чувствительности прибора.

При измерениях размеров частиц серы возможно использование различных вариантов. В первую очередь были рассмотрены особенности распределения частиц по размерам, при введении растворов полисульфидов в кювету содержащую воду. Далее перед введением растворов полисульфидов в кювету вводились различные добавки (кислоты, спирты и поверхностно активные вещества) и рассматривалось влияние их на размеры частиц серы. Следует отметить особую роль ультразвукового диспергатора, который как показали измерения, может способствовать размельчению крупных агломератов, образовавшихся из более мелких частиц.

Изучение динамики изменения размеров частиц серы. Измерения кривых дифференциального и интегрального распределения частиц серы выделенных из полисульфида натрия путем его разбавления водой без введения каких либо добавок показали, что процесс образования частиц серы является сложным и многостадийным. Рассмотрим подробнее этапы изменения размеров частиц.

Результаты, представленные на рис.4.3.3 для частиц серы полученных из трех различных веществ, показывают на их подобный характер, хотя в деталях распределения частиц по размерам отличаются. Во всех случаях также как и для частиц серы, полученных из полисульфида натрия в [93], наблюдаются три характерные области.

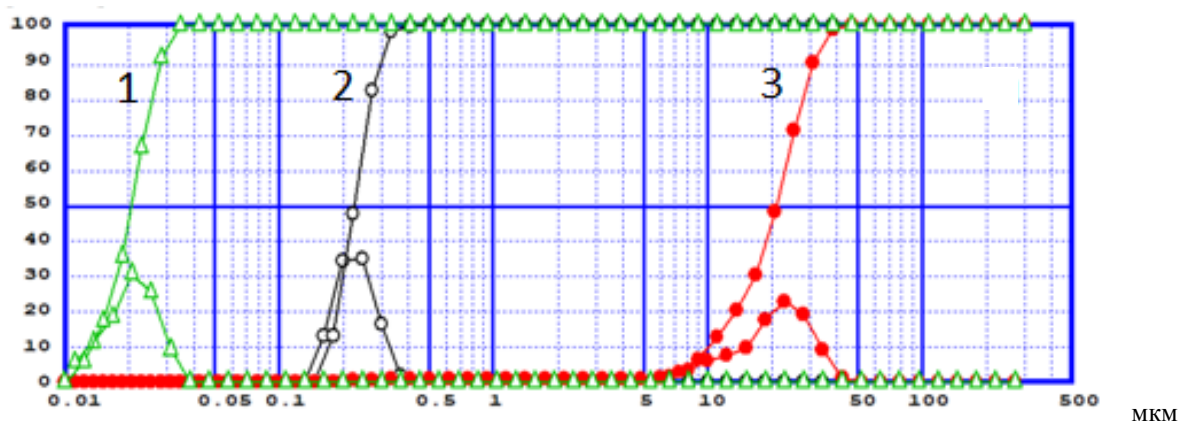


Рис. 4.3.3 Интегральные и дифференциальные распределения частиц серы полученные из полисульфида натрия

Аналогичные изменения наблюдались и для других полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, различия наблюдались лишь в временных интервалах устойчивости образовавшихся частиц. Наблюдаемые на рис. 4.3.3 особенности распределения частиц по размерам, динамика их изменений характерны для случаев, когда раствор полисульфида разбавляется при введении в его в кювету анализатора. Из вида интегрального и дифференциального распределений частиц по размерам, приведенных на рис. 4.3.3 видно, что размеры образующихся дисперсии частиц серы расположены в интервале от 10 нм до 40 нм, причем 50% частиц имеет размер меньше 20 нм. В результате последующих изменений также, происходит постепенное увеличение размеров частиц. Распределение частиц по размерам перемещается в интервал от 100 нм до 400 нм, в этом агломерате 70% частиц лежит ниже 300 нм. В дальнейшем эти агломераты укрупняются и образуют агрегаты с размерами от 5 до 50 мкм. В этом же случае 20% частиц лежит ниже 15 мкм, 35% частиц лежит ниже 20 мкм и 75% частиц лежит ниже 30 мкм. Следует также указать, что включение ультразвукового диспергатора позволяет разрушить агломераты и получить распределение, приведенное на рис. 4.3.3. Таким образом, можно сделать вывод, что первоначально образуются частицы размерами 20 нм, которые впоследствии укрупняются. В результате во времени можем наблюдать образование дисперсии частиц серы различных размеров.

Изменения размеров частиц наблюдаемые на рис. 4.3.3 выражаемые в виде укрупнения размеров частиц до микронных размеров являются обратимыми. В результате воздействия ультразвука на дисперсию частиц серы (кривая 3) приводит к разрушению крупных агрегатов до размеров первичных наночастиц серы со средним размером 20 нм (кривая 1). Указанное обстоятельство свидетельствует о том что образование агрегатов с размерами частиц от 100 нм до 400 нм, а также агрегатов с размерами от 5 до 50 мкм происходит путем объединения первичных наночастиц в более крупные образования. Этот факт указывает, что истинными размерами частиц в дисперсии являются частицы с размерами в диапазоне от 10 до 50 нм.

Для сравнения распределений частиц по размерам, полученных из растворов полисульфидов разбавлением растворов трех щелочных металлов: лития, натрия и калия на рисунке 4.3.4 представлены интегральные и дифференциальные распределения частиц серы. Из рисунка видна полная идентичность кривых распределения частиц серы по размерам, полученных из полисульфидов трех различных щелочных металлов, т.е. распределение первичных частиц серы не зависит от природы катиона.

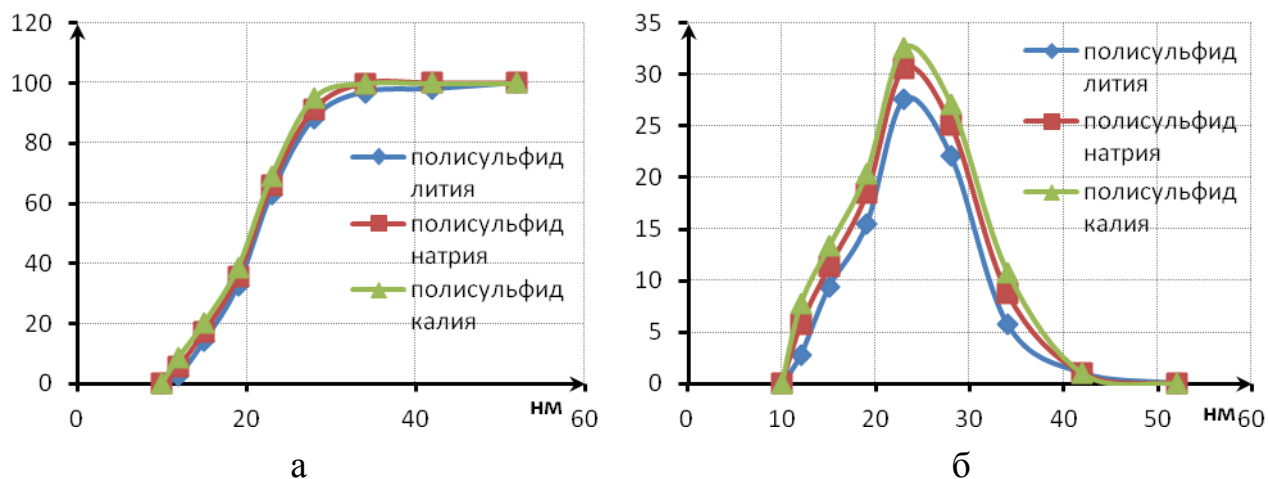


Рис. 4.3.4. Интегральные (а) и дифференциальные б распределения частиц серы полученные из полисульфидов щелочных металлов: лития, натрия и калия.

Наряду с измерением распределения частиц серы полученных из полисульфидов щелочных металлов были проведены соответствующие исследования для полисульфидов щелочноземельных металлов. Измерения показали (см. рис. 4.3.5),

что и в этом случае наблюдаются идентичные кривые распределения частиц серы по размерам, такие же как и на рис. 4.3.4. Согласно полученным этим данным 25 % частиц лежит менее 17 нм, 50 % частиц лежит менее 21 нм, 75 % частиц лежит менее 25 нм, а средний размер частиц равняется 21 нм.

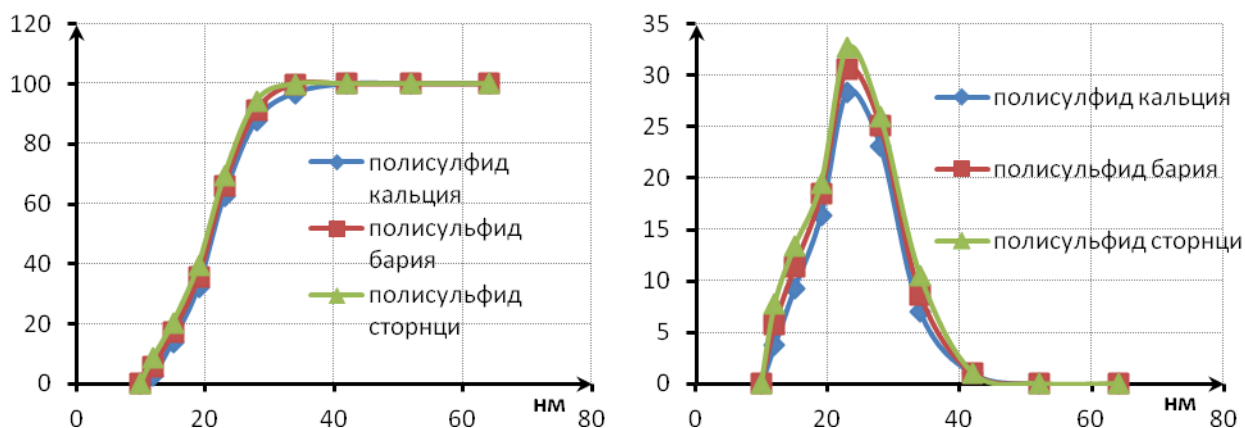


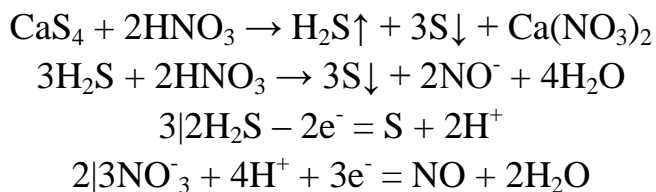
Рис. 4.3.5 интегральные и дифференциальные распределения частиц серы полученные из полисульфидов щелочноземельных металлов: кальция, бария и стронция.

Таким образом, не зависимо от природы ионы металла полисульфида образуются первичные наночастицы серы со средним размером 20 нм, которые в дальнейшем укрупняются в агломераты устойчивые в течение 4 – 5 часов, последние при длительном хранении свою очередь укрупняются до агрегатов размерами в десятки микрон различия наблюдаются лишь во временной устойчивости этого распределения наблюдаемого на третьем этапе изменения размеров частиц. Данные приведенные на рисунке 4.3.3 касается особенности формирования частиц в нейтральной среде, так как при использованных концентрациях (табл. 4.3.2 и табл. 4.3.3.) полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов $\text{pH} = 7$.

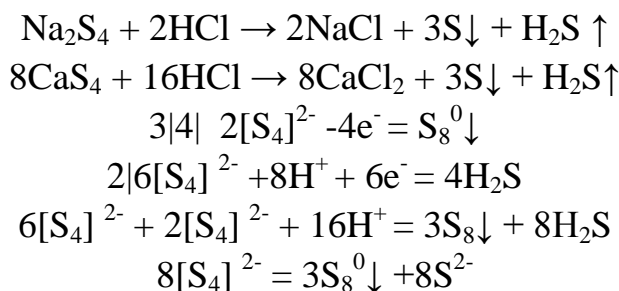
4.3.2. Выделение высокодисперсных частиц серы смешиванием водных растворов полисульфидов с растворами кислот.

Как отмечалось выше высокодисперсные частицы серы можно получить смешиванием водных растворов полисульфидов с растворами кислот. При этом в растворе образуются растворимые соли металлов и дисперсия частиц серы. На-

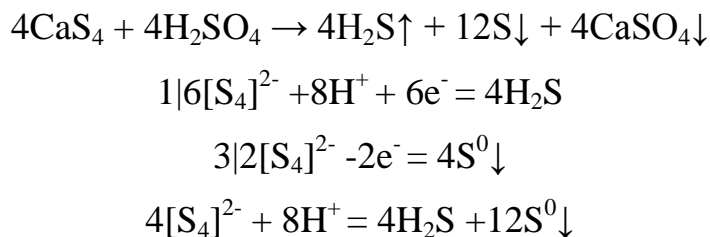
пример при разбавлении полисульфида кальция азотной кислотой образование частиц серы происходит согласно следующим уравнениям:



Если же смешать полисульфид натрия или полисульфид кальция соляной кислотой образование частиц серы происходит согласно следующим уравнениям:



Наряду с наблюдением изменений размеров частиц серы по мере использования азотной и соляной кислот, были проведены также исследования образования частиц при использовании серной кислоты. Изучая особенности образования частиц серы при использовании различных неорганических кислот необходимо учитывать особенность 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:



Для выделения высодисперсной серы можно использовать также тиосульфат натрия [84]:



Для исследования процесса образования частиц серы из полисульфидных растворов при смешивании с растворами кислот были проведены эксперименты с различными полисульфидами и кислотами. В результате было установлено, что так же как и в случае разбавления полисульфидных растворов водой образуются первичные наночастицы серы в интервале от 10 до 100 нм, которые впоследствии укрупняются в два этапа (см рис. 4.3.6). На рис. 4.3.6 приведены результаты измерения размеров частиц полученных из полисульфида кальция (а), полисульфида натрия (б), тиосульфата натрия (в), смешиванием их с раствором соляной кислоты.

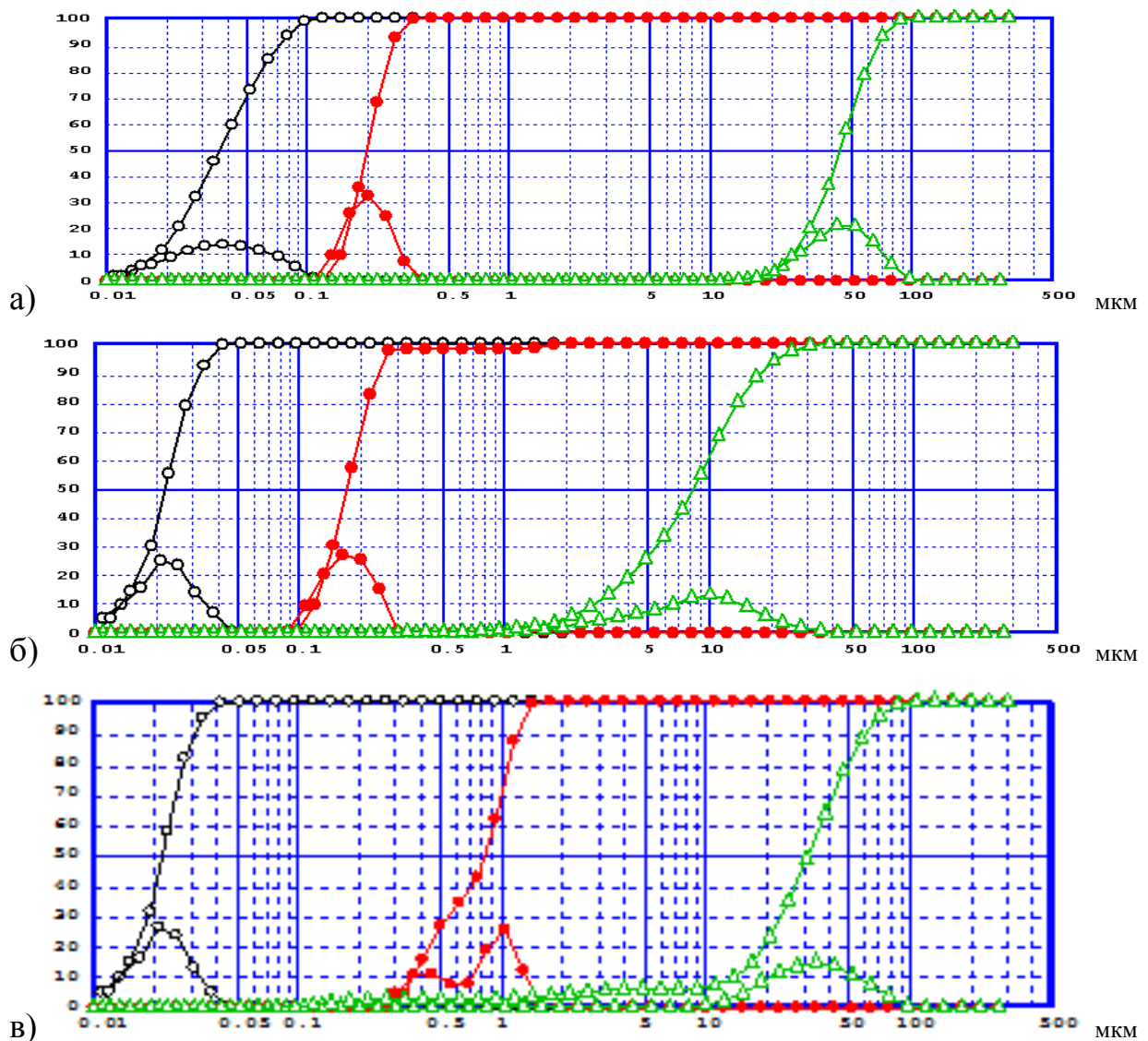


Рис.4.3.6. Распределения частиц серы по размерам выделенных из полисульфида кальция (а), полисульфида натрия (б), тиосульфата натрия (в), смешиванием их с раствором соляной кислоты.

Результаты, представленные на рис.4.3.6. для частиц серы полученных из трех различных веществ, показывают на их подобный характер, хотя в деталях распределения частиц по размерам отличаются. Во всех случаях также как и для частиц серы, полученных из полисульфида калия в [120], наблюдаются три характерные области: кривая 1 – первичные наночастицы; кривая 2 – агломераты из наночастиц серы, размеры от 100 нм до 1,5 мкм; кривая 3 – агрегаты из частиц серы, размерами от 1 мкм до 100 мкм.

При получении частиц серы из полисульфидных растворов смешивании с растворами кислот размеры частиц могут зависеть от вида кислоты и ее концентрации.

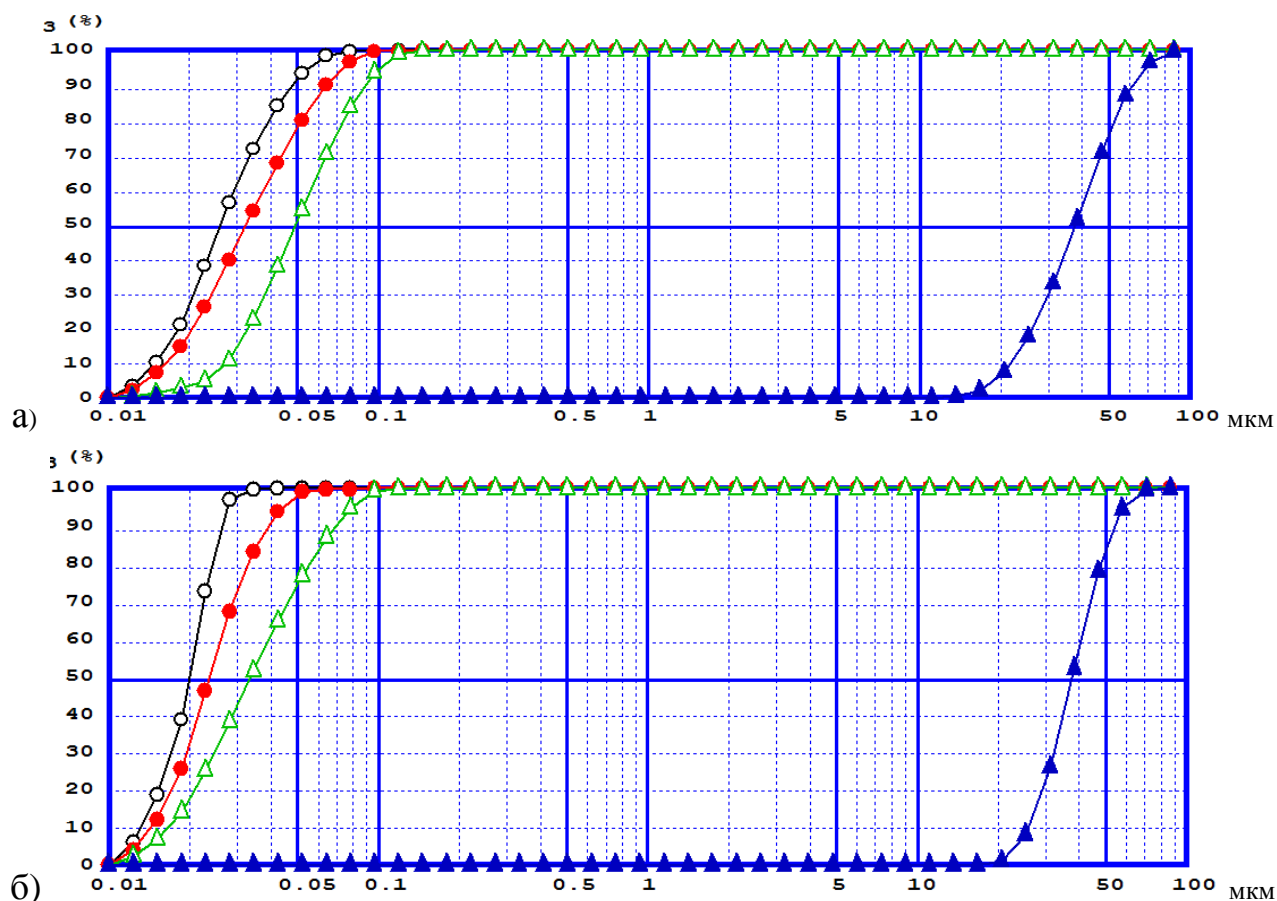


Рис. 4.3.7. Кривые интегрального распределения частиц серы по размерам после выделения (а) азотной кислотой, (б) соляной кислотой: ○ – 10%; ● – 15%; △ – 20%; ▲ – 30%. из полисульфида кальция,

На рис. 4.3.7 приведены интегральные распределения частиц по размерам, полученных из полисульфида кальция смешиванием с растворами соляной и азотной кислот различной концентрации. Из рисунка видно, что изменение вид кислоты

не приводит к существенным изменениям. Из рис. 4.3.7. видно что увеличение концентрации кислоты с 10 до 20 % не изменяет существенно распределения частиц по размерам, в тоже время применения обоих видов кислот с концентрацией 30 % приводит к резкому увеличению размеров частиц. Аналогичные зависимости размеров частиц от концентрации кислоты наблюдаются и для органических кислот.

Наряду со сравнением двух неорганических кислот интересно рассмотреть каким образом меняется распределение частиц по размерам при использовании органических кислот.

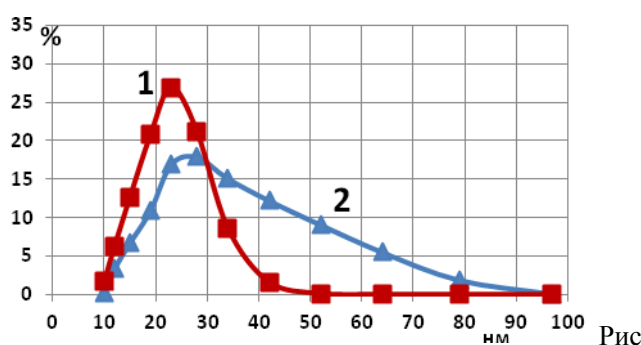


Рис. 4.3.8.а. Распределение размеров частиц серы полученных с помощью азотной (кривая 1) и соляной (кривая 2) кислот, концентрации кислот 10%

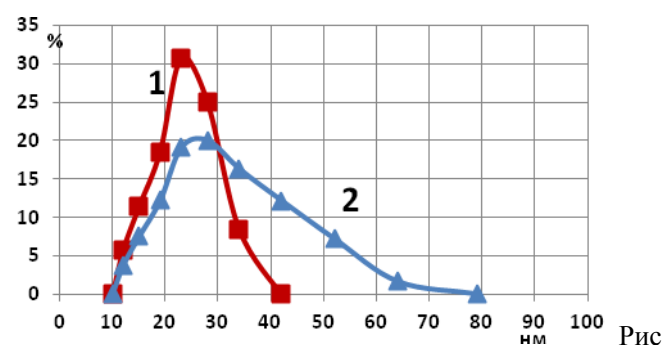


Рис. 4.3.8.б. Распределение размеров частиц серы полученных с помощью лимонной (кривая 1) и муравьиной (кривая 2) кислот, концентрации кислот 10%

На рисунке 4.3.8 приведено дифференциальное распределение частиц серы выделенных с помощью неорганических (рис. 4.3.8.а), а именно азотной (кривая 1) и соляной (кривая 2) кислот и органических (рис. 4.3.8.б) - лимонной (кривая 1) и муравьиной (кривая 2) кислот. Из рисунков 4.3.8 (а) и 4.3.8 (б) видно, что использование кислот различного типа образует практически близкие значения распределения частиц по размерам.

Таким образом, при использовании для выделения серы из полисульфида натрия азотной и соляной кислотами получаем практически совпадающие распределения частиц по размерам, причем, в обоих случаях наилучшей концентрацией является 10% кислота, использование органических и неорганических кислот так же дает практически близкие значения распределения частиц по размерам при использовании концентраций кислот 10-20%.

Из всех известных неорганических полисульфидов наиболее важным является полисульфид кальция, он за рубежом широко применяется в качестве средства защиты растений от грибковых заболеваний [121]. В связи с этим был изучен процесс образования частиц серы из полисульфида кальция, полученных при смешивании раствора полисульфида кальция с растворами двух типов кислот (рис.2 соляной (а) и щавелевой (б)) разной концентрации.

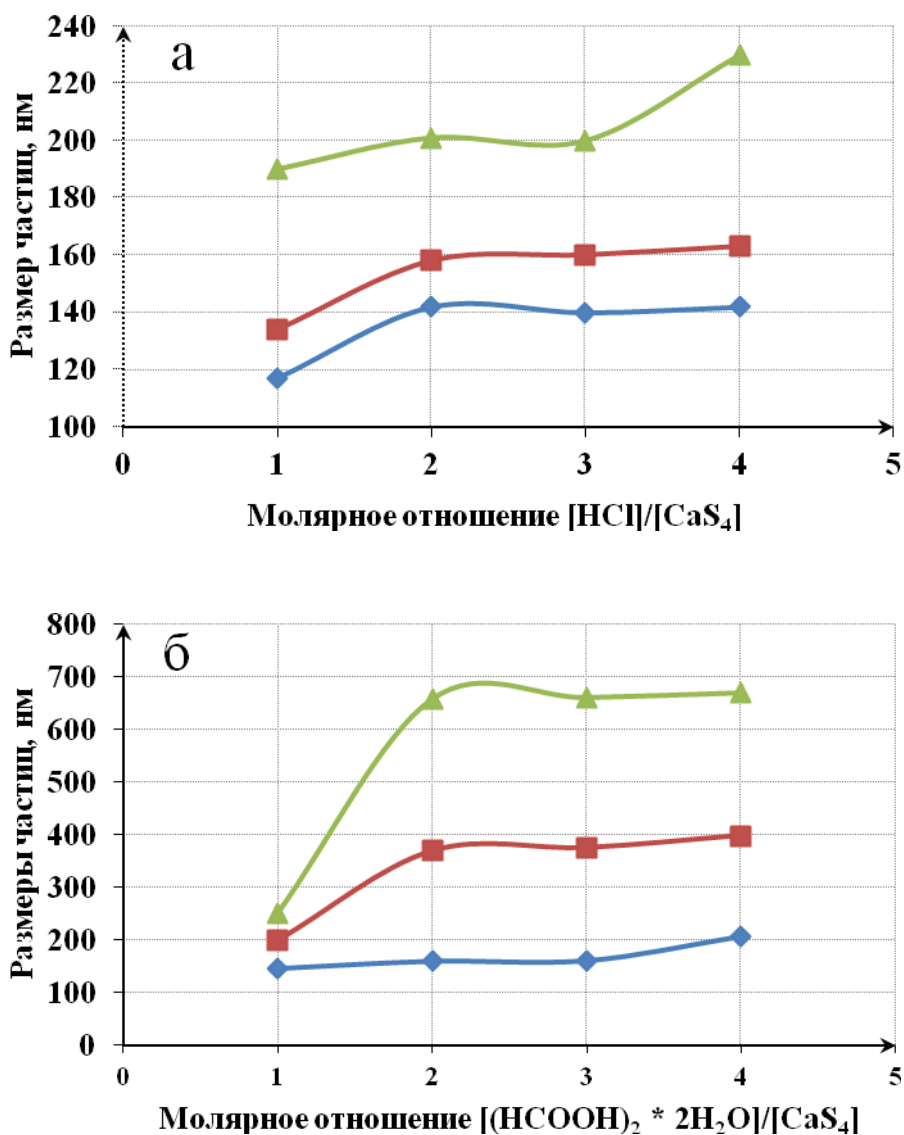
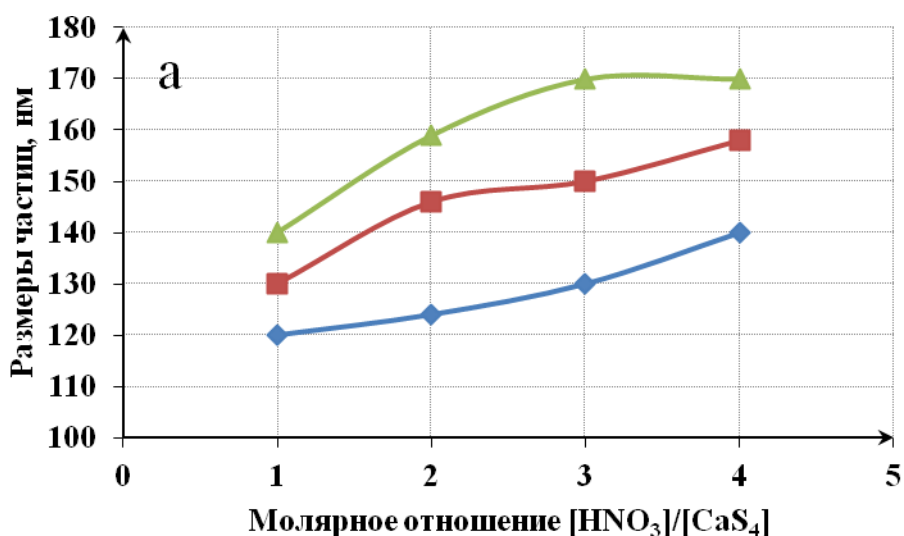


Рис. 4.3.9. Зависимость размеров частиц серы от молярного отношения [кислота/полисульфид кальция]: а) для соляной кислоты различных концентраций: ◆ - 1 М, ■ - 3 М, ▲ - 5 М; б) для щавелевой кислоты различных концентраций: ◆ - 1 М, ■ - 3 М, ▲ - 5 М.

Сразу отметим, что сразу после смешивания растворов полисульфида с растворами соляной и щавелевой кислот (на рис.4.3.9 кривая 1) образуются частицы серы с размерами 20-25 нм. Далее через 10-15 минут начинается укрупнение до 100 -1000 нм и этот агрегат (кривая 2 на рис.4.3.9.а) является устойчивым образованием даже в отсутствие ПАВ. Средний размер этого агрегата как видно из рис.4.3.9 начинает постепенно увеличиваться с ростом мольного отношения кислоты/полисульфид, хотя для двух типов кислот зависимости отличаются. На рис. 4.3.9(а) приведены зависимости размеров частиц серы при различных значениях мольного отношения кислота/полисульфид для трех 1М, 3М и 5М значений концентраций соляной кислоты, Для всех концентраций соляной кислоты наблюдается рост размеров частиц на 17-20% с увеличением содержания кислоты в растворе. Для частиц, выделенных щавелевой кислотой наблюдается существенная зависимость - увеличение в 2-4 раз размеров частиц от молярного отношения для кислот с концентрациями 3М и 5М. При использовании 1М раствора щавелевой кислоты размер частиц при изменении отношения кислота/полисульфид от 1 до 4 размер увеличивается незначительно.

На следующем рис.4.3.10 приведены данные, полученные для полисульфида кальция с применением азотной (а) и серной (б) кислот.



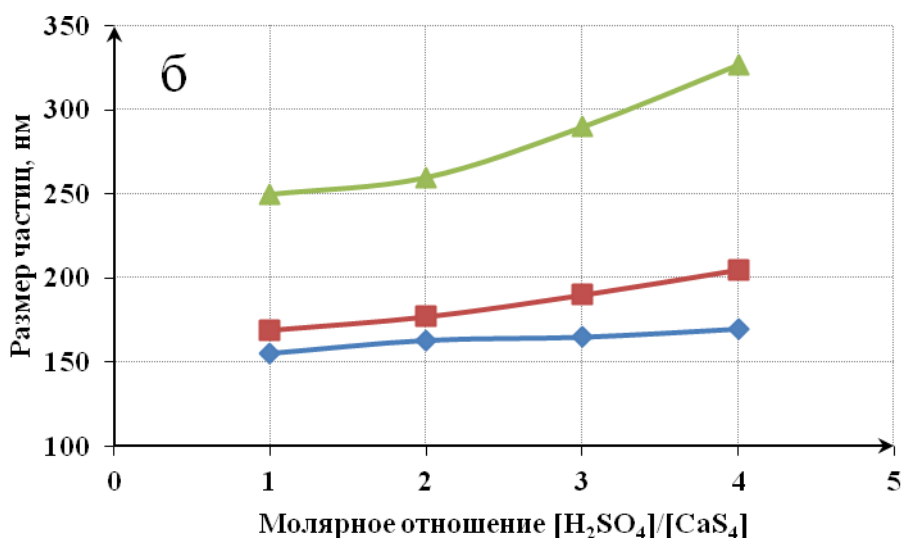


Рис. 4.3.10. Зависимость размеров частиц серы от молярного отношения [кислота/полисульфид кальция]: а) с азотной кислотой различных концентраций: \blacklozenge - 1 М, \blacksquare - 3 М, \blacktriangle - 5 М; б) с серной кислотой различных концентраций: \blacklozenge - 1 М, \blacksquare - 3 М, \blacktriangle - 5 М.

Здесь для обоих видов неорганических кислот наблюдается увеличение размеров частиц с ростом молярных концентраций кислот. Для обоих видов неорганических кислот наблюдается также увеличение размеров образующихся частиц при увеличении отношения кислота/полисульфид кальция, т. е. в более кислой среде образуются более крупные частицы. Кроме того, при использовании серной кислоты наблюдаются более крупные частицы.

Выше было отмечено, что в [122] был детально изучен процесс образования частиц серы в водной среде из тиосульфата натрия при смешивании с растворами кислот разной концентрации. Нами также изучено влияние мольного соотношения тиосульфата натрия и двух видов неорганических (соляной и серной) и двух видов органических (щавелевой и янтарной) кислот на размеры частиц серы, результаты представлены на рис.4.3.11 и 4.3.12, проведено сравнение с литературными данными [122]. Данные на рис.4.3.11 и 4.3.12 получены с фиксированным значением концентрации тиосульфата натрия равным 5 мМ.

На рисунке 4.3.11 представлены данные, полученные с применением соляной и щавелевой кислот. При использовании соляной кислоты (см. Рис.4.3.11а) результаты измерений показывают на увеличение размеров частиц при увеличе-

нии отношения кислота/тиосульфат натрия в 1,5-1,9 раз при увеличении молярного отношения с 1 до 4.

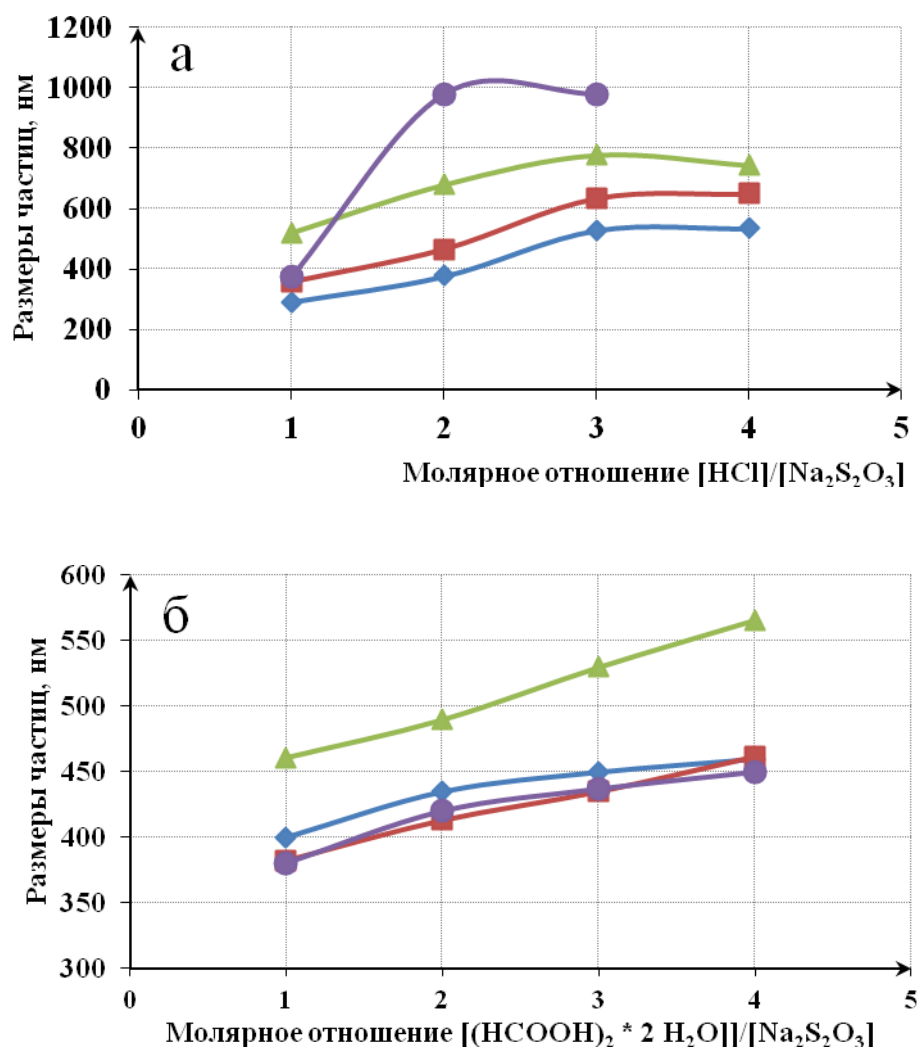


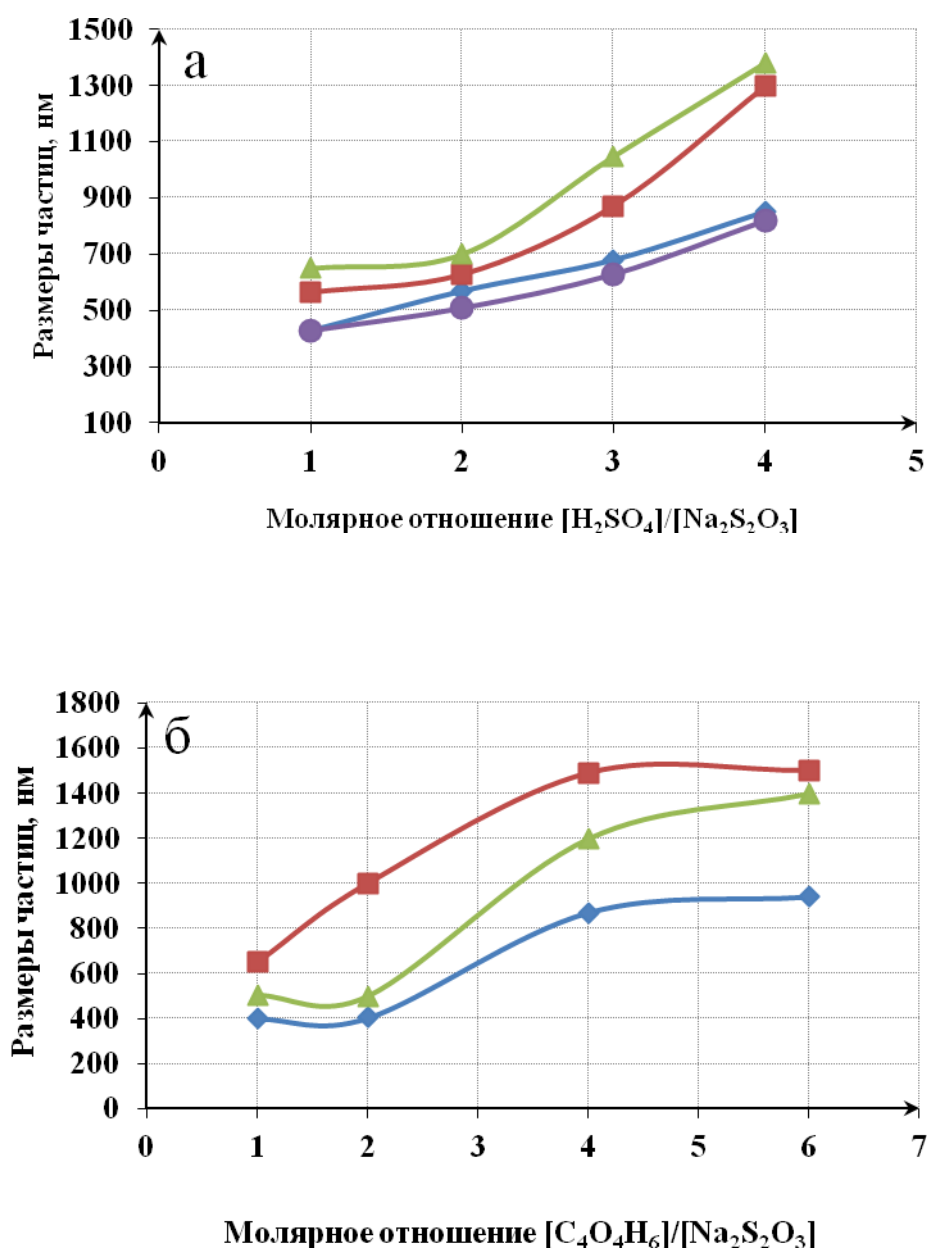
Рис. 4.3.11. Зависимость размеров частиц серы от молярного отношения [кислота/тиосульфат натрия]: а) с соляной кислотой различных концентраций: ◆ - 1 М, ■ - 3 М, ▲ - 5 М, ● - литературные данные [6]; б) с щавелевой кислотой различных концентраций: ◆ - 1 М, ■ - 3 М, ▲ - 5 М, ● - литературные данные.

Наблюдается также увеличение размеров частиц при увеличении концентрации кислоты. Из рис.4.3.11(а) видно, что, что при молярном отношении равном 1 наши результаты совпадают с литературными данными, но в дальнейшем в [48] наблюдаются более крупные частицы.

На рис.4.3.11(б) для концентраций щавелевой кислоты 1 и 3 моля значения размеров частиц серы практически совпадают, а для 5 молярного раствора наблю-

даются увеличение размеров частиц в 1,7 раз. Литературные данные, полученные [48], с использованием щавелевой кислоты совпадают с нашими результатами для молярных концентраций 1 и 3, и наблюдается увеличение размеров частиц при увеличении отношения кислота/тиосульфат натрия, т. е. в более кислой среде образуются более крупные частицы.

Для тиосульфата натрия также изучен процесс образования частиц серы при смешивании его с растворами серной и янтарной кислот (Рис. 4.3.12).



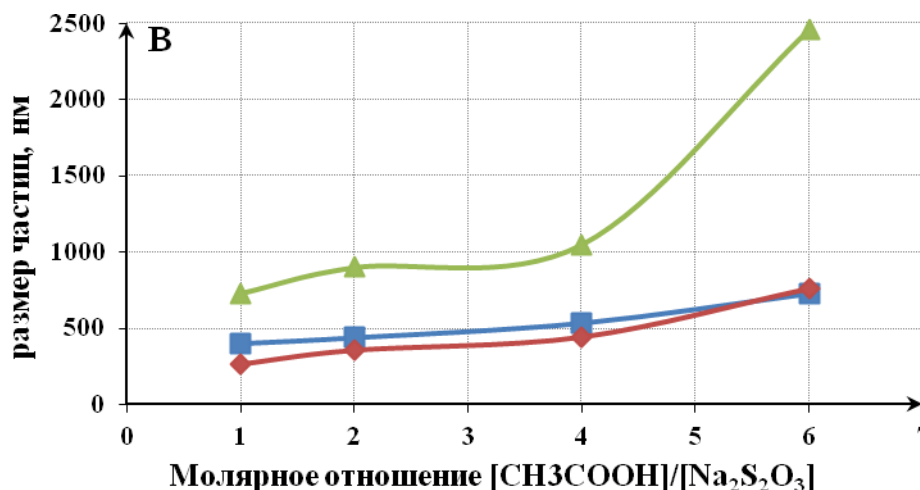


Рис. 4.3.12. Зависимость размеров частиц серы от молярного отношения [кислота/ тиосульфат натрия]: а) с серной кислотой различных концентраций: \blacklozenge - 1 М, \blacksquare - 3 М, \blacktriangle - 5 М \bullet - литературные данные; б) с янтарной кислотой различных концентраций: \blacklozenge - 1 М, \blacksquare - 3 М, \blacktriangle - 5 М. в) уксусная кислота: \blacklozenge - 1 М, \blacksquare - 3 М, \blacktriangle - 5 М.

Здесь также как и на предыдущем рисунке видно увеличение размеров частиц с увеличением отношения кислота/тиосульфат натрия и увеличением концентрации обеих видов кислот. Для концентрации серной кислоты 1 М наблюдаются совпадение размеров частиц серы с литературными данными [122] во всем интервале измеренных молярных отношений. Также как и для соляной кислоты, увеличение молярности раствора серной кислоты до 5 М приводит к существенному увеличению размеров частиц. Можно также отметить, что также как и на рис. 4.3.11 при использовании неорганической кислоты наблюдаются более крупные частицы.

Вышеприведенный анализ зависимости средних размеров частиц от концентрации и природы кислот, а так же серосодержащих солей интересно дополнить графиками сравнения средних размеров частиц для различных условий с использованием одной серосодержащей соли. На рисунке Рис.4.3.13 сравниваются соответствующие данные для полисульфида натрия с использованием не только неорганических, но и органической кислоты.

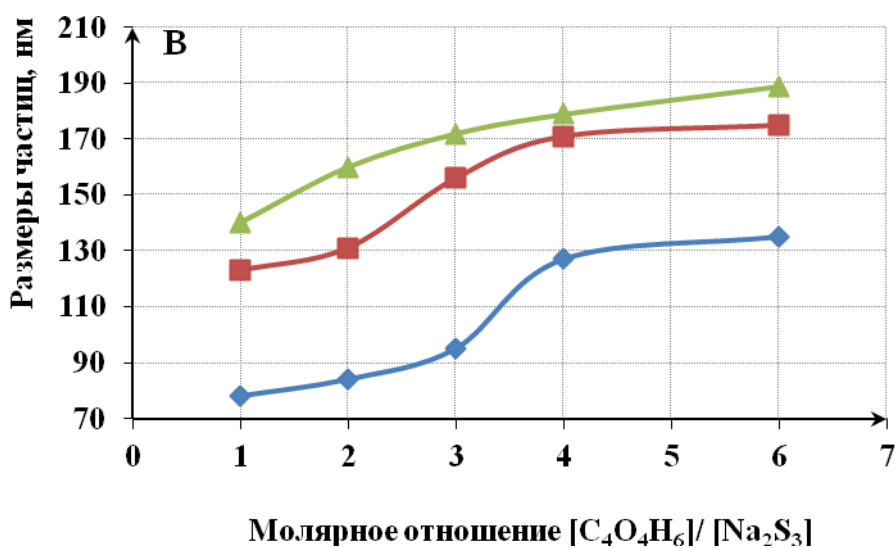
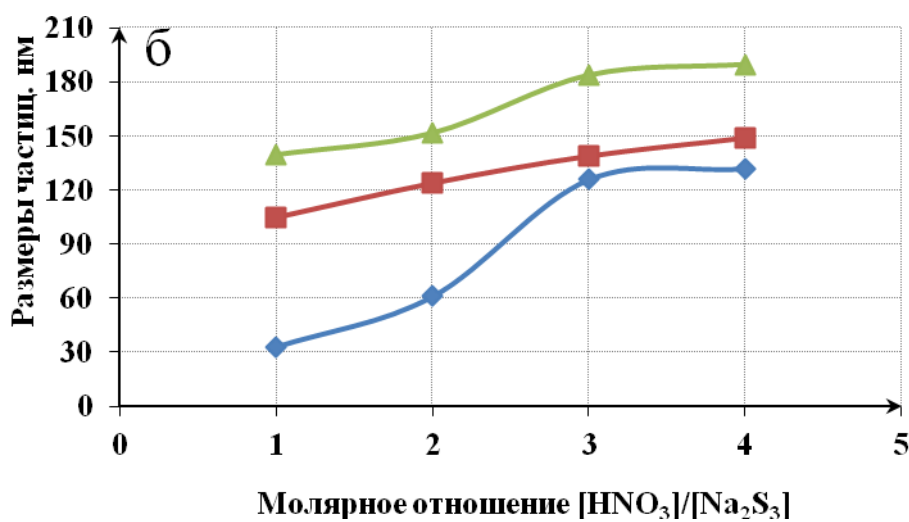
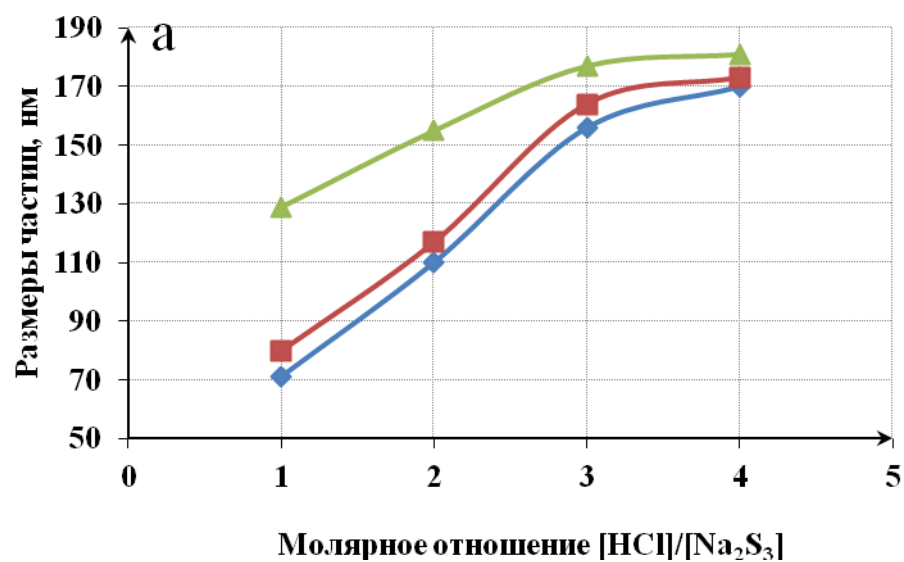


Рис.4.3.13. Зависимость размеров частиц серы от молярного отношения кислоты/ полисульфид натрия а) соляная кислота б) азотная кислота в) янтарная кислота ◆ - 1М кислота, ■ – 3М кислота, ▲ – 5М кислота

Сравнение данных показывает, что кривые в деталях отличаются, но во всех случаях наблюдается выделение частиц серы в одном и том же диапазоне размеров частиц от 30 до 200 нм.

Таким образом сравнивая результаты полученные при выделении частиц серы из полисульфидных и тиосульфатных растворов, можно сделать вывод, что для получения более мелких частиц предпочтительнее использовать полисульфидные растворы.

Так как тиосульфат натрия так же как и полисульфиды при разбавлении водой разрушаются и в растворе выпадают частицы серы, был проведен анализ зависимости средних размеров частиц серы от времени при разбавлении тиосульфата натрия до различных концентраций (см. рис. 4.3.14).

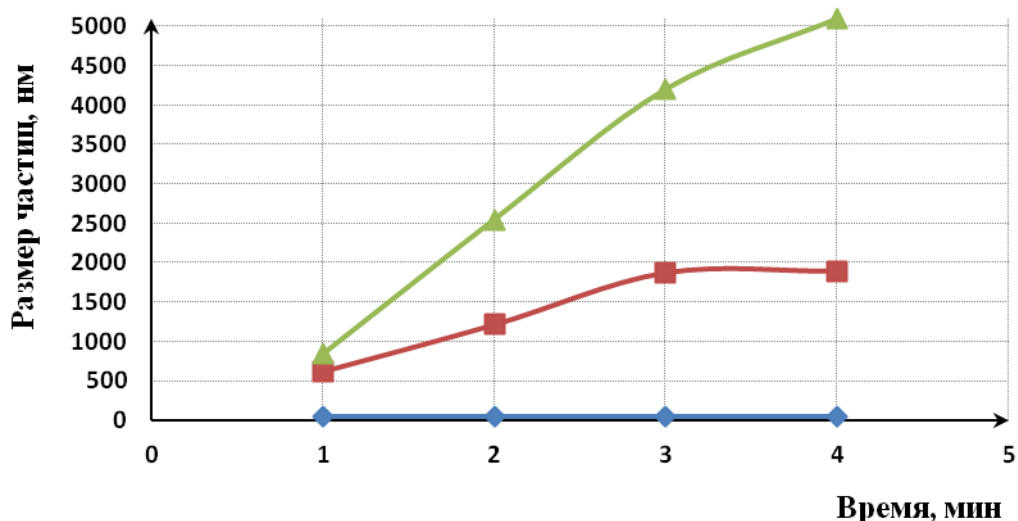


Рис. 4.3.14. Зависимость размеров частиц серы выделенных из разных концентраций тиосульфата натрия от времени. Кривая \blacklozenge - соответствует концентрации 5 мМ, кривая \blacksquare – 10 мМ, кривая \blacktriangle -15 мМ.

Из рис. 4.3.14 видно, что с увеличением концентрации тиосульфата натрия размеры частиц серы существенно увеличиваются. При 5 мМ концентрации реагента средний размер частиц серы сохраняется на уровне 50 нм в течение 75 минут. В случае более высоких концентраций реагента размеры частиц увеличиваются со временем. Например, при использовании концентрации тиосульфата натрия 10 мМ размер частиц в течение 45 минут достигает значения 1200 нм, а в те-

чение 60 минут достигает значения 1900 нм и в дальнейшем не изменяется. использование еще более высокой концентрации тиосульфата натрия 15мМ размер частиц в течение 45 минут достигает значения 2500 нм, и в дальнейшем за 75 минут достигает значения в 5000 нм. Таким образом, получены данные указывают на рост размеров частиц серы в водной среде со временем, начиная с определенной концентрации тиосульфата натрия. Полученные данные согласуются с общими представлениями коллоидной химии и свидетельствует об увеличении размеров частиц с увеличением концентрации. С увеличением концентрации тиосульфата натрия увеличивается число первичных частиц серы в результате разложения тиосульфата натрия, в результате при выдерживании дисперсии частиц серы во времени при более высоких концентрациях увеличивается число столкновений частиц серы между собой приводящих к их слиянию. Поэтому на графиках рис. 4.3.17 наблюдается увеличение размеров частиц и с увеличением времени выдержки и с увеличением концентрации частиц серы.

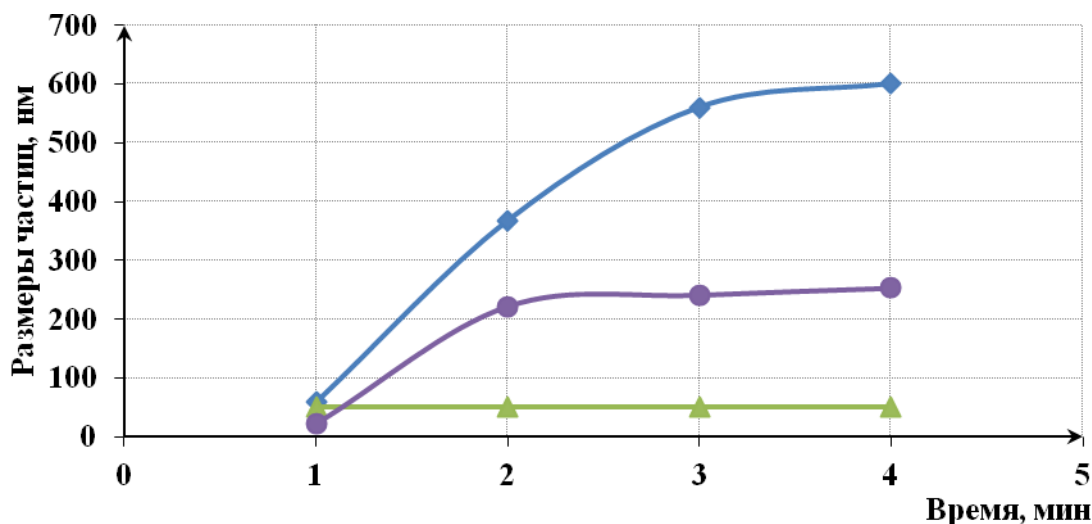
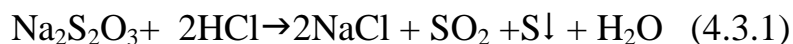


Рис.4.3.15. Зависимость размеров частиц серы, полученные из тиосульфата натрия добавлением различных концентраций соляной кислоты от времени:

▲-2М HCl, ●-3М HCl, ◆-5М HCl.

Также проведен опыт по поведению размеров частиц серы полученные из 1 М тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при использовании соляной кислоты HCl различной концентрации. Для этого кислоту заливали в кювету анализатора с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в соотношении 1 моль тиосульфата натрия к 2 молям

соляной кислоты:



Для выпавших в результате реакции (4.3.1) частиц серы были проведены измерения средних размеров частиц в течение 45 минут с интервалом в 15 минут. Полученные данные приведены на рис. 4.3.15. Из рисунка видно, что самыми мелкими и стабильными оказались частицы серы, полученные при использовании 2М HCl. Здесь равновесие реакции устанавливается при 30 мин и в течении 75 минут имеют один и тот же размер частиц равный 50 нм. При использовании концентрации 3М HCl в начальный момент времени размеры частиц серы были наиболее мелкими и составили 25 нм, но по истечении 15 минут они увеличились до 200 нм и далее в течении оставшихся 30 минут медленно укрупнялись до 250 нм. При использовании концентрации 5М HCl размеры частиц серы в течение 75 минут достигли значения 600 нм, причем равновесие не устанавливалось и рост частиц продолжался. Полученные результаты свидетельствуют о том, что со временем размеры частиц увеличиваются и в более кислой среде образуются более крупные частицы серы. Обусловлено это тем, что в более кислой среде содержится большее число положительных ионов водорода которые передают свой заряд отрицательным частицам серы и в результате облегчается процесс их слияния и соответственно укрупнения.

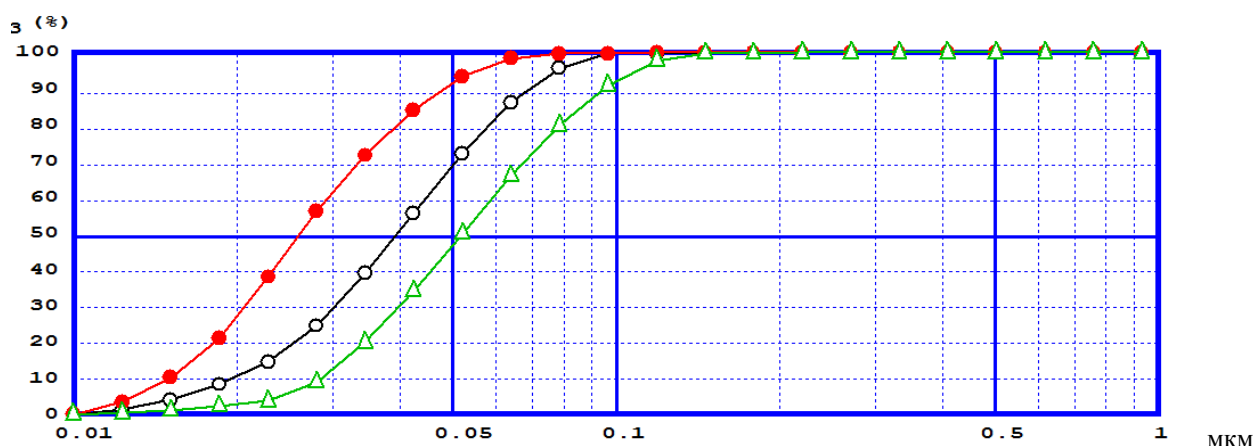


Рис. 4.3.16. Зависимости интегрального распределения первичных частиц серы по размерам от вида спирта, содержащегося в кювете анализатора: ○ – этиловый спирт, ● – изопропиловый спирт, △ - метилловый спирт. Все данные были получены с использованием 10% раствора спирта в воде и применением полисульфида натрия.

На рисунке 4.3.16 представлены интегральные распределения первичных частиц серы по размерам, полученные для трех видов спиртов: этилового, изо-пропилового и метилового. Из рисунка видно, что наименьшие размеры частиц наблюдаются в растворе содержащем изопропиловый спирт, а максимальные в растворе содержащем метиловый спирт.

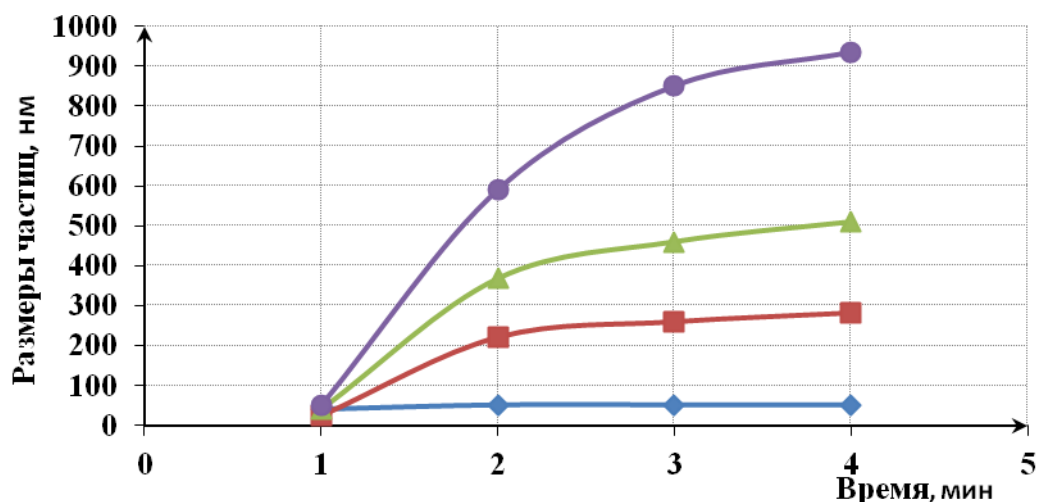


Рис.4.3.17. Зависимость размеров частиц серы от времени: полученные с применением следующих спиртов: ■ - изопропилового, ▲ - этилового, ● - метилового, а так же сульфанола -◆

Далее было установлено, что выдерживание дисперсий, представленных на рисунке 4.3.16 в течении нескольких часов, приводит к увеличению размеров частиц серы, причем размеры частиц зависят от вида спирта (см. рис. 4.3.17). Из рисунка 4.3.17 видно, что введение этилового и изопропилового спиртов стабилизирует размеры частиц в субмикронном диапазоне до 500 нм, в тоже время наличие в растворе метилового спирта приводит к укрупнению частиц с размерами до 1 мкм. Необходимо отметить, добавки в полисульфидный раствор поверхностно активного вещества – сульфанола приводит к стабилизации частиц серы со средними размерами 20 нм в течение 3-4 часов.

4.3.3. Обсуждение результатов

В связи с актуальностью проблемы применения наночастиц серы в различных областях весьма важно разработать простой и применимый на практике метод синтеза наноразмерных частиц серы.

1. Выше в главе 4.1 (см рис. 4.1.4) представлены результаты измельчения в шаровой и центробежной мельницах, серы предварительно измельченной до среднего размера частиц 45 мкм в роликовой мельнице. Установлено, что наилучшие результаты при измельчении в шаровой мельнице получаются при использовании в качестве диспергирующего агента в количестве 5% масс. по отношению к количеству серы. В результате был получен порошок серы со средним размером частиц 8 мкм. Более мелкие частицы серы были получены при использовании центробежной мельницы. В результате измельчения в центробежной мельнице было установлено, что наименьший размер частиц наблюдается для порошка который был дважды пропущен через рабочую камеру центробежной мельницы (рис. 4.1.3. (кривая с маркером Δ)). В результате такого измельчения можно получить в центробежной мельнице 50% порошка серы с размерами менее 5 мкм, причем 20% порошка имеют размер меньший 100 нм. Таким образом, измельчение в в центробежной мельнице позволяет получать около 20 % частиц в наноразмерном диапазоне без применения каких либо диспергаторов.

Исследования порошка серы, измельченного в центробежной мельнице, рентгеновским дифракционным методом и методами ДСК указал на существенные изменения структурных и термических характеристик. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что в процессе обработки в центробежной мельнице происходит не только интенсивное измельчение, но также существенно меняются и структурные характеристики, при этом сохраняется орторомбическая структура, свойственная элементной сере.

Установлено (см. рис.4.1.7), что при обработке в центробежной мельнице происходит существенное увеличение интегральной ширины трех рентгеновских линий - (135), (026) и (313), величина которых зависит от кратности обработки в центробежной мельнице

Методом ДСК экспериментально установлено, что в результате механической обработки в ЦМ наибольшие изменения термодинамических характеристик серы наблюдаются для двукратно обработанного образца (кривая 2 на рис.4.1.8), для которого на рис.4.1.4 (кривая (Δ)) наблюдались наименьшие размеры частиц,

а на рис. 4.1.7 максимальные значения уширения линий. Из сравнения данных ДСК для исходного образца и активированного порошка серы (кривая 2) следует, что тепловой эффект соответствующий структурному переходу практически не меняется, а величины теплоты плавления и полимеризации механически обработанного образца уменьшаются на 16%. Таким образом, накопленная в процессе механической активации в центробежной мельнице энергия облегчает протекание процессов плавления и полимеризации. Таким образом, выявлено, что измельчение наиболее эффективно протекает в центробежной мельнице, причем происходит не только измельчение частиц серы, но так же их активация, на что указывают изменения величин тепловых эффектов на кривой ДСК. В тоже время следует отметить, что использовать метод измельчения в центробежной мельнице для получения наночастиц серы не рационально. Ниже приводятся результаты получения наночастиц серы химическим осаждением из полисульфидных растворов.

2. Выше в разделе 4.3 были приведены различные способы выделения наноразмерных частиц серы из полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов. В таблице 4.3.2 приведена сводка результатов измерения размеров частиц серы, полученных в данной работе и в работах [48,82-95,123-135]. Из таблицы видно, что наночастицы серы можно получать различными способами, но при сопоставлении различных методик с точки зрения их дальнейшего практического применения, необходимо учитывать не только возможность получения наночастиц серы, но и сложности метода, их безопасность для окружающей среды, экономическую целесообразность. Авторы [48] синтезировали наночастицы серы из газообразного сероводорода с помощью катализатора хелата железа с использованием микроэмульсионной методики. На практике предложенная методика трансформации сероводорода в элементную серу может быть использована для улавливания сероводорода, в производствах, где он является побочным продуктом. Более предпочтительным с точки зрения простоты реализации может быть метод, предложенный в [82] в котором использовали полисульфид натрия. Но и здесь был использован метод обратных микроэмульсий, применение которого усложняет процесс получения наноразмерных частиц серы.

Из рассмотренных выше наиболее простым является метод, предложенный в [84] где в качестве источника частиц серы был использован водный раствор тиосульфата натрия, который смешивали с различными кислотами в присутствии ПАВ.

Таблица 4.3.2. Значения средних размеров наночастиц серы, полученных различными методами

№	средний размер частиц, нм	Способ получения	источник
1	10	пропусканием сероводорода через эмульсию в присутствии катализатора	[48]
2	80-100	пропусканием сероводорода через водную среду	[48]
3	20	с использованием микроэмульсионной методики, реакцией полисульфида натрия с кислотой	[82]
4	35	с использованием микроэмульсионной методики реакцией полисульфида аммония с кислотой	[82]
5	50–100	добавлением водного раствора цистина капельным методом в насыщенный спиртовой раствор серы с постоянной ультразвуковой обработкой	[83]
6	30	в водной среде реакцией тиосульфата натрия с щавелевой кислотой в присутствии ПАВ.	[84]
7	35-65	из тиосульфата натрия электрохимическим способом	[85]
8	35	в водной среде реакцией тиосульфата натрия с щавелевой кислотой в присутствии ПАВ.	[86]
9	150	в водной среде реакцией окислительно-восстановительного диспропорционирования Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	[87]
10	21	конденсацией из аэрозоля	[88]
11	50	с использованием микроэмульсионной методики реакцией полисульфида натрия с кислотой	[89]
12	50	с использованием микроэмульсионной методики реакцией полисульфида натрия с кислотой	[89]
13	30 - 100	из раствора диметилсульфоксида с использованием ультразвука	[90]
14	200-400	В водной среде разбавлением раствора полисульфида натрия и кальция водой	[92]
15	20	Из водного раствора полисульфида натрия смешиванием раствора с растворами неорганических и органических кислот	[93]
16	20	Из водного раствора полисульфида калия смешиванием раствора с растворами неорганических и органических кислот	[94]
17	20	Из водного раствора полисульфида натрия смешиванием раствора с растворами неорганических и органических кислот	[95]
18	20	в водной среде смешиванием раствора тиосульфата натрия с растворами соляной и серной кислот.	данная работа
		в водной среде смешиванием раствора тиосульфата натрия с растворами щавелевой и янтарной кислот.	данная работа
19	20	Из полисульфидов кальция в водной среде смешиванием с раствором соляной и серной кислот.	данная работа
20	20	Из полисульфидов кальция в водной среде смешиванием с растворами щавелевой и лимонной кислот	данная работа
21	20	из серы, растворенной в смеси гидразин гидрата с моноэтаноламина смешиванием с водой и с кислотами	данная работа

Способ получения наночастиц серы с использованием тиосульфата натрия [84], по-видимому, является наиболее предпочтительным для практического применения. Но и в нем есть свои сложности реализации. Например, нужен тщательный подбор концентраций реагентов и ПАВ без применения, которого синтезируются довольно крупные (более 200 нм) частицы серы. Более предпочтительным и более простым и безопасным в экологическом отношении является метод получения наночастиц серы из водных растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов [94, 132-134]. Например, при получении порошка наночастиц серы из полисульфида натрия с применением соляной и лимонной кислот побочным продуктом реакции химического осаждения являются не токсичные хлористый или лимоннокислый натрий в водном растворе [93]. Сравнение результатов, полученных в данной работе с использованием различных способов получения наночастиц серы, показывает на их полное согласие (см. таблицу строки 18-21). Согласуются не только значения средних размеров частиц, но также наблюдается подобный характер их изменения во времени (см. рис. 4.3.6).

3. Установлено, что независимо от природы исходных серосодержащих веществ также как и в [120,134,135] сначала образуются наночастицы со средними размерами 20 нм, затем они укрупняются и перемещаются в диапазон от 100 до 1000 нм, а далее образуются агрегаты размерами в несколько микрон. На рис. 4.3.6 распределения частиц по размерам, полученные из разных веществ отличаются в деталях, но в целом во всех случаях наблюдаются одни и те же закономерности. Было установлено, что во всех случаях выделения частиц серы из полисульфидов натрия [134], калия [94], кальция и из смеси гидразин гидрата и моноэтаноламина образуются первичные наночастицы со средним размером 20 нм, которые в воде без каких-либо добавок устойчивы в течение 5-10 минут. Если же в растворе присутствует поверхностно активное вещество, например, сульфанол, дисперсия из наночастиц со средними размерами 20 нм устойчива в течении нескольких часов (5-7 часов). Полученные агрегаты можно расщепить ультразвуком до первичных наночастиц с размерами 20 нм.

4. Выявлено, что при использовании кислотного метода осаждения наночастиц размеры частиц зависят от концентрации кислоты и вещества источника наночастиц. Анализ средних размеров частиц для разного мольного отношения (кислота/серосодержащая соль) показал на увеличение размера частиц по мере увеличения содержания кислоты и при извлечении наночастиц серы из тиосульфата натрия и из полисульфида кальция. Увеличение мольного содержания кислоты при одних и тех же значениях отношения (кислота/серосодержащая соль) также приводит к увеличению размеров частиц. Полученные результаты находятся в согласии с моделью Ла Мера [136-137], из которой следует, что увеличение концентрации серы приводит к увеличению среднего размера частиц.

5. Выявлено, что для выделения частиц серы в диапазоне меньшем, чем 100 нм можно использовать как органические, так и неорганические кислоты. В общем, конечное распределение частиц серы зависит от концентрации использованной кислоты и полисульфида, увеличение концентрации приводит к смещению распределения частиц по размерам в сторону больших величин. Частицы серы в диапазоне не превышающие 100 нм можно получить, применяя растворы кислот не превышающие 30 %. Приведенные выше данные распределения частиц серы по размерам для различных способов выделения показывают, что размеры частиц зависят от внешних условий. При относительно малых (менее 20%) концентрациях кислот образуются наночастицы со средним размером 20 нм которые со временем укрупняются в кластеры со средним размером 200 нм, последние, в свою очередь, так же укрупняются до агломератов размерами свыше 10 мкм. В тоже время следует отметить, что приложение ультразвукового воздействия приводит к разрушению агломератов и кластеров до размеров исходных нано частиц величиной 20 нм. Детали распределения частиц по размерам их эволюция во времени зависит от концентрации кислот и полисульфидных растворов, наличия спиртов и ПАВ.

Выявлено, что использование различных кислот и варьирование их концентраций, приводит к изменению размеров частиц. В тоже время следует отметить, что применение в процессе химического осаждения кислот с концентрациями менее 10 % позволяет получать первичные наночастицы серы со средним размером

20 нм независимо от природы кислоты. Варьирование концентрации полисульфидного раствора показало, что использование концентрированных растворов (свыше 30 %) приводит к образованию крупных частиц серы в микронном диапазоне. Применение спиртов в качестве смачивающих веществ так же приводит к изменению размеров частиц. Выявлено что добавки спиртов (этилового, изопропилового) позволяют удерживать размеры частиц в субмикронном диапазоне в течение, т.е. кривая 2 на рисунке 4.3.3. не смещается в сторону кривой 3 в течение 2 – 3 часов. Добавки ПАВ таких как сульфанол и неанол позволяет удерживать кривую 1 для частиц со средним размером 20 нм в течение 3-4 часов в то время как в их отсутствие кривая 1 перемещается на место кривой 2 в течение 15-20 минут и в дальнейшем укрупняется до размеров в десятки микрон (см кривая 3 на рис. 4.3.3). В тоже время следует отметить, что во всех случаях образуется первичные наночастицы серы со средним размером 20 нм (кривая 1 рис. 4.3.3), которые в последствие укрупняются до агломератов размерами в сотни нм (кривая 2 рис. 4.3.3), в дальнейшем эти агломераты в свою очередь так же сливаются с другими и образуют агрегаты размерами десятки микрон (кривая 3 рис. 4.3.3). Необходимо так же указать, что образовавшиеся агломераты и агрегаты можно разбить ультразвуком до размеров первичных наночастиц со средним размером 20 нм.

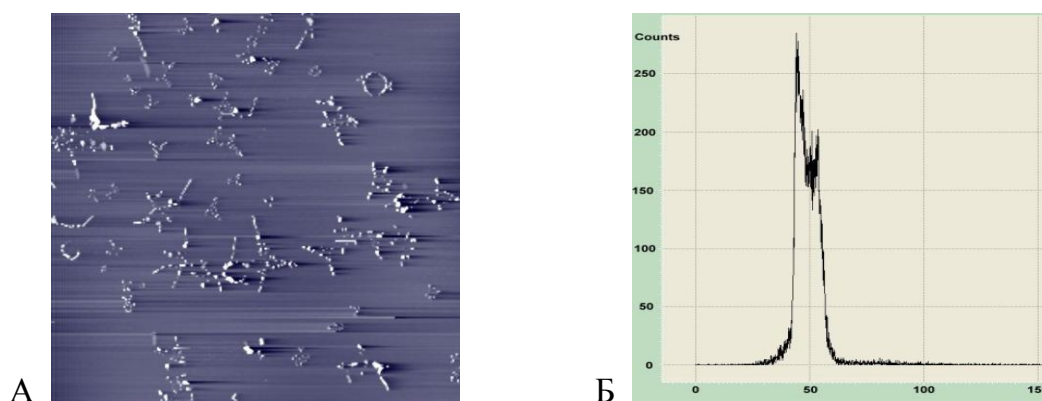


Рис. 4.4.15. Дифференциальная кривая распределения размеров частиц и изображение частиц, полученное с помощью сканирующего зондового микроскопа

Наряду с измерением распределения частиц по размерам с помощью лазерного анализатора размера частиц определены с помощью сканирующего зондового микроскопа также была определена форма частиц серы (см. рис. 4.4.15). Из ри-

сунка 4.4.15 (А) видно, что наночастицы серы имеют сферическую форму. С помощью специальной программы обработки изображений было установлено, что размеры частиц лежат в диапазоне от 20 до 70 нм, а средний размер частиц равен 50 нм (показано рис. 4.4.15 (Б)).

Таким образом, результаты исследований показывают, что из растворов полисульфидов путем смешивания с растворами кислот или разбавления водой образуются наночастицы серы размерами 20 нм сферической формы и орторомбической структуры. Эти частицы можно получить в виде сухого порошка, который можно использовать для различных целей.

Рентгенофазовый и термический анализ наночастиц серы

Наряду с измерением размеров частиц был проведен рентгеновский дифракционный анализ и термический анализ на дифференциально сканирующем колориметре (ДСК).

Рентгеновский дифракционный анализ показал, что так же как для исходной и механически обработанной серы (см глава 4.1.1) для наночастиц серы полученных осаждением из полисульфидных растворов наблюдается орторомбическая структура приведенная на рис. 4.4.16

Но в отличие от данных приведенных на рис. 4.1.5 на рис. 4.4.16 для наночастиц серы наблюдаются более отчетливые пики, что свидетельствует о более совершенной кристаллической структуре серы, полученной химическим осаждением в виде наночастиц.

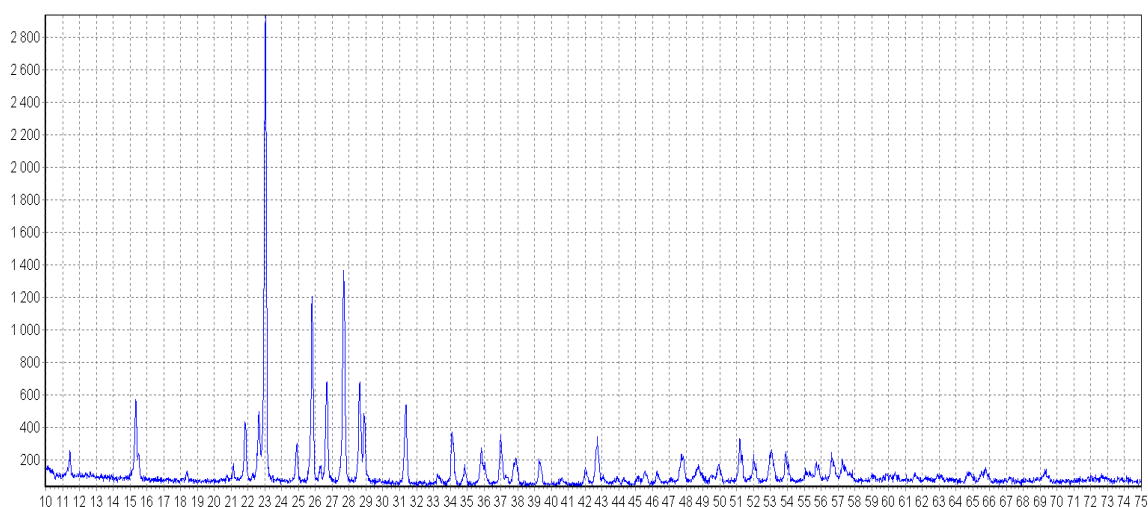


Рис. 4.4.16. рентгенограмма наночастиц серы.

На следующем рисунке 4.4.17 приведены три рентгенограммы соответствующие наночастицам серы, исходной сере и образцу серы двукратно обработанной в центробежной мельнице.

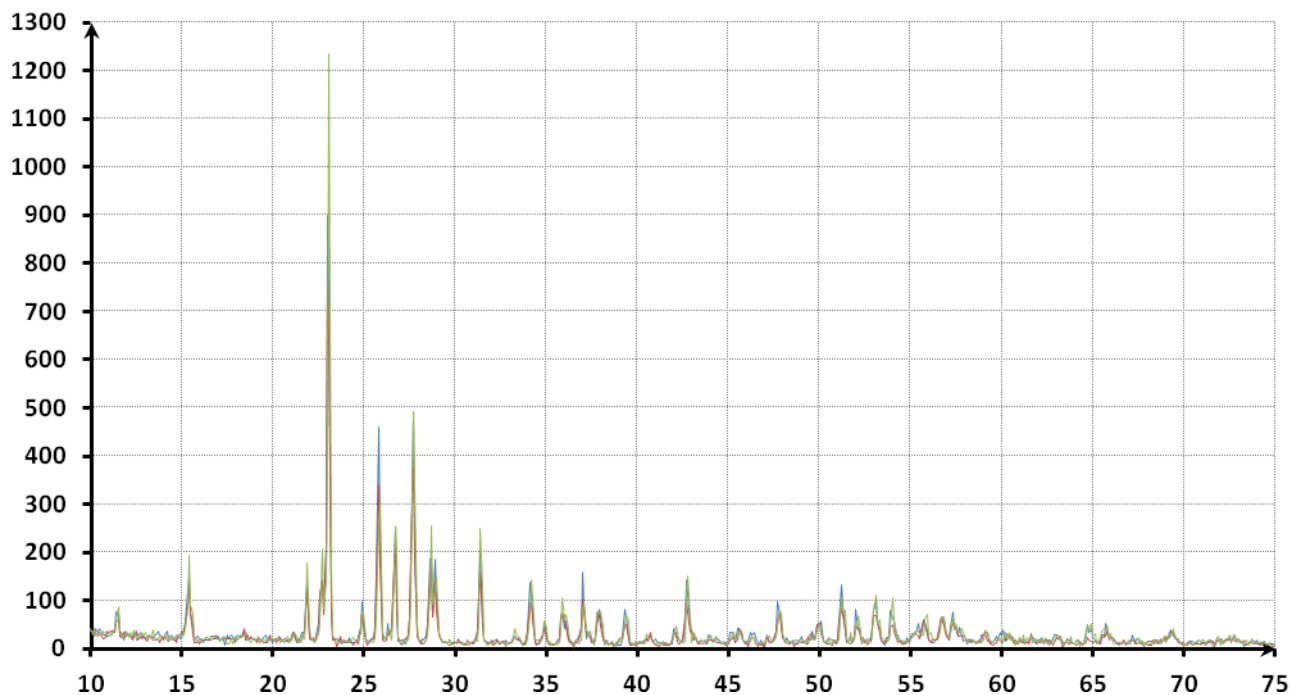


Рис. 4.4.17. Рентгенограммы наночастиц серы (---), исходной серы (---) и двукратно обработанной в центробежной мельнице (---).

Из сравнения данных для трех образцов серы установлено, что наиболее узкие и интенсивные пики имеет образец порошка наночастиц серы, а самыми широкими линиями обладает образец обработанный в центробежной мельнице.

Для наночастиц серы был так же проведен термический анализ на ДСК. На кривой ДСК для исходного порошка серы (кривая 1 на рис. 4.4.18) расположены хорошо известные из литературных данных три эндотермических эффекта.

Первый из пиков соответствует структурному переходу серы из кристаллической решетки орторомбической симметрии S_{α} в моноклинную S_{β} (интервал температур от 104°C до 118°C), второй - плавлению серы (интервал температур от 119°C до 133°C), а третий, лежащий в интервале $170\text{-}206^{\circ}\text{C}$ соответствует процессу полимеризации серы. Обнаружено, что в результате механической обработки в

ЦМ наибольшие изменения термических характеристик серы наблюдаются для двукратно обработанного образца (кривая 2 на рис.4.4.18), для которого наблюдались наименьшие размеры частиц, а на рис. 4.4.18 максимальные значения ширины линий.

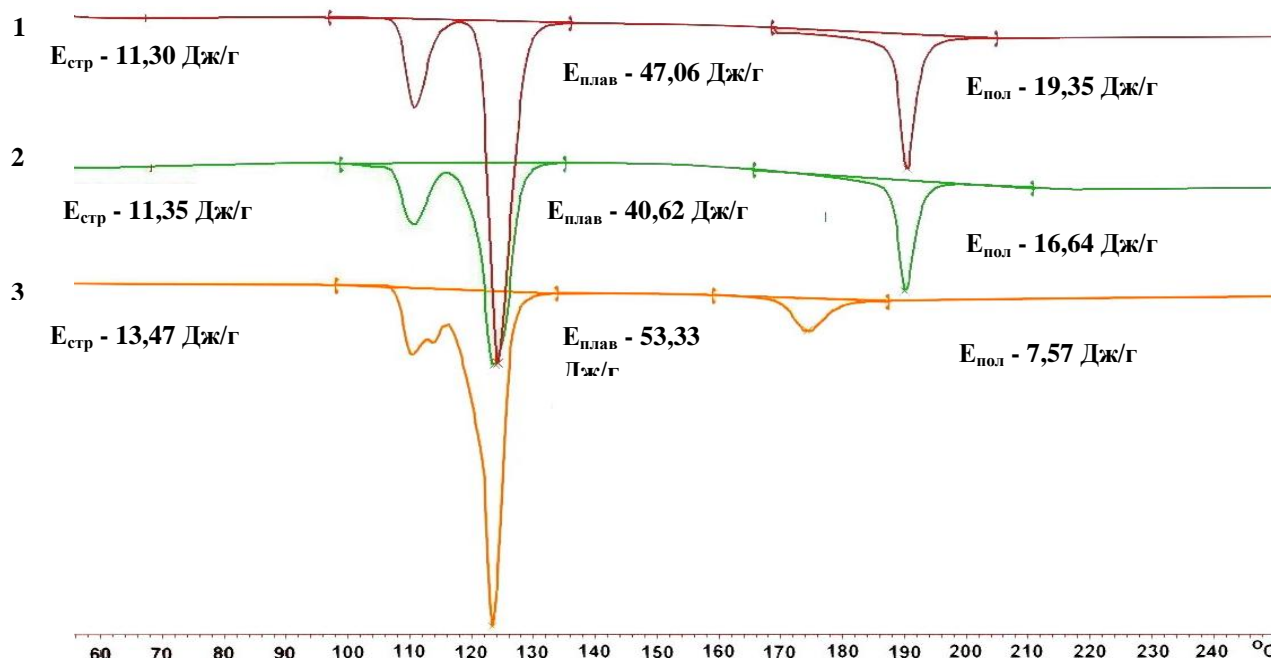


Рис. 4.4.18. Кривые ДСК для разных образцов серы: кривая 1 - тепловые эффекты для исходной серы, кривая 2 - тепловые эффекты, полученные после обработки в ЦМ; кривая 3 - тепловые эффекты, полученные для наночастиц серы.

Для порошка наночастиц серы обнаружено существенное изменение кривой ДСК (рис. 4.4.18, кривая 3) по сравнению с кривыми ДСК исходного и механически активированного образцов серы. В этом случае энергия, затрачиваемая на структурный переход $S_{\alpha} \rightarrow S_{\beta}$ и плавление, превышала соответствующее значение для исходного образца на 14%. Этот факт обусловлен тем, что наночастицы серы имеют более совершенную структуру (имеют меньше дефектов структуры и примесей) и для осуществления структурного перехода и плавления требуется бóльшая энергия. В то же время для наночастиц серы энергия, необходимая для полимеризации серы уменьшается в 2.6 раз по сравнению с исходным порошком серы, а минимум на кривой сдвигается на 15°C в сторону низких температур (кривая 3 на рис. 4.4.18). Существенное уменьшение энергии полимеризации и сдвиг процесса в сторону более низких температур свидетельствуют о том, что по завершении процесса плавления наночастиц серы полимеризация серы происходит в более благоприятных условиях из-за уменьшения содержания примесей.

Сравнивая тепловые эффекты для порошков механически активированной серы и наночастиц серы можно сказать (рис. 4.4.18), что механическая обработка существенно уменьшает энергию для перевода серы из твердого в жидкое состояние, и в дальнейшем также и процесс полимеризации за счет энергии, аккумулированной кристаллической решеткой во время механической обработки. В тоже время образование наночастиц приводит к увеличению энергии необходимой для расплавления кристаллической решетки, происходит это из-за их более совершенной структуры, обусловленной уменьшением содержания примесей, при этом, облегчается процесс полимеризации серы. Из сравнения данных ДСК для исходного образца и активированного порошка серы (кривая 2 рис. 4.4.18) следует, что тепловой эффект соответствующий структурному переходу практически не меняется, а величины теплоты плавления и полимеризации механически обработанного образца уменьшаются на 14%. Таким образом, в процессе механической активации в ЦМ происходит согласно (2) накопление энергии в частицах порошка серы, которая облегчает протекание процессов плавления и полимеризации.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

5.1. Пропитка строительных материалов составом на основе полисульфида кальция

Основной причиной деградации строительных конструкций является воздействие атмосферного фактора – влага, знакопеременные температуры. Агрессивные химические и атмосферные компоненты, обуславливающие карбонизацию, отложение сульфатов, хлоридные реакции, циклы "мороз-оттепель", увеличение механического воздействия - все это способствует разрушению материала, снижению водонепроницаемости и уменьшают прочность бетона и других строительных материалов. Все известные строительные материалы (бетон, кирпич, шифер, гипс, известняк и др.) являются пористыми и гидрофильными, т.е. при соприкосновении с водой они ею смачиваются, в результате вода легко попадает внутрь материалов. Поэтому совсем несложно понять важность гидроизоляции бетона и других материалов. Даже в отсутствие агрессивных химических факторов вода может вызвать серьезные разрушения путем инфильтрации через поры бетона или через низкокачественный бетон. Попадая в поры, вода постепенно растворяет и вымывает компоненты, из которых состоят бетон и кирпич и в результате материал постепенно теряет прочность и осыпается (см. рис. 5.1.1). Если же материал здания или конструкции подвергается повторяющимся циклам "мороз - оттепель", когда вода, превращаясь в лед, увеличивается в объеме (приблизительно на 9%), создает давление, вызывающее появление трещин и разрушения бетона, то процесс деградации материала существенно ускоряется.

Наиболее эффективным способом предотвращения деградации материалов является использование различного рода защитных составов [138-140]. Сейчас существует огромное количество различных защитных покрытий для строительных материалов, однако, большинство из них сохраняют свои защитные свойства в течение определенного, достаточно короткого (2÷3 года) времени. Всем известна необходимость повторного нанесения защитных материалов на фасады зданий из-за разрушения предыдущего защитного слоя. Еще более остро стоит проблема

защиты элементов зданий и конструкций, подвергающихся воздействию грунтовых вод.

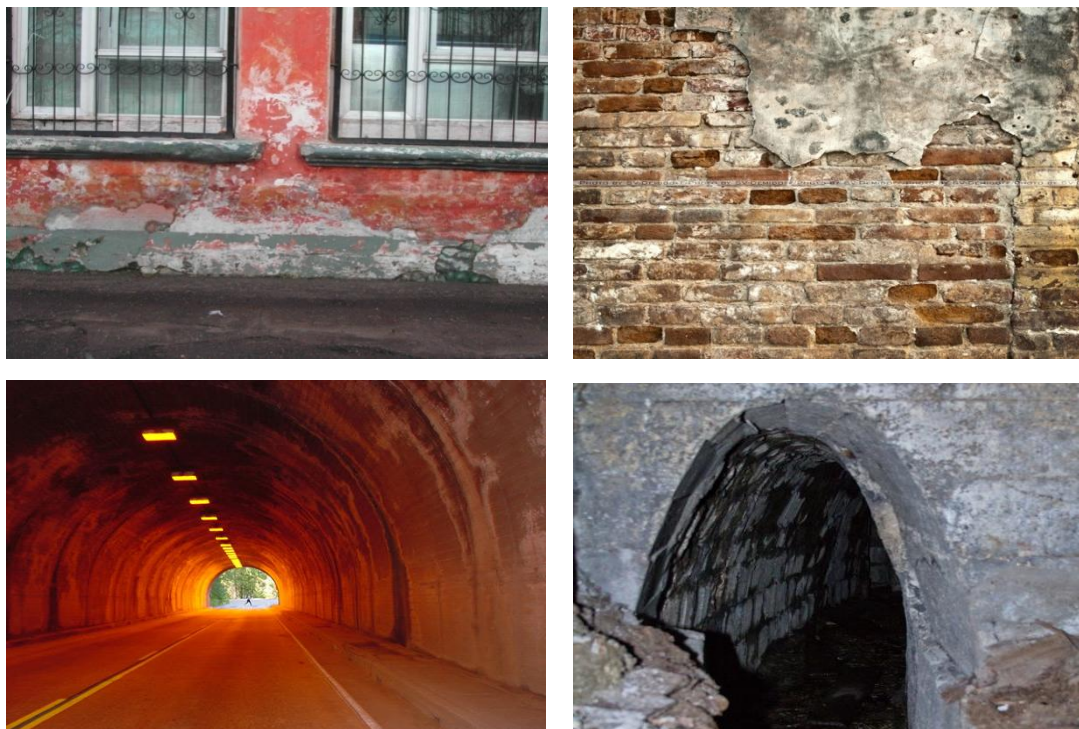


Рис.5.1.1. Примеры разрушающего воздействия воды на фасады и подземные сооружения

Применение защитных покрытий от различных факторов агрессивного природно-техногенного воздействия позволяет увеличить долговечность зданий и сооружений, за счет уменьшения количества воды проникающей в поры. Заполнение пор материала позволяет перекрыть доступ влаги в поровое пространство и тем самым защитить материал. При рассмотрении проблемы защиты строительных конструкций нужно иметь в виду, что разные части его подвергаются воздействию воды в разной степени. Например, фасады зданий (см. рис. 5.1.1) подвергаются воздействию воды в режиме дождевания. Для их защиты применяются хорошо известные фасадные краски на полимерном связующем, а также различные кремнийорганические составы, которые образуют на поверхности тонкий толщиной 1÷3 мм гидрофобный слой, препятствующий проникновению воды внутрь материалов.

Но во всех наземных объектах есть элементы конструкций, подверженные интенсивному воздействию влаги и грунтовых вод: фундаментные блоки, лотки,

колодцы, участки стен цокольных этажей, сваи; арки, перекрытия, бордюрные камни, тротуарная плитка, элементы конструкций мостов, водопропускных труб и др. Для их защиты нельзя обойтись образованием тонкой пленки защитного состава на поверхности материала нужно применение материалов, которые бы глубоко проникали глубоко внутрь материала и предохраняли его от проникновения воды при ее постоянном присутствии.

В этих случаях используют различные связующие (полимерные, кремний-органические, жидкое стекло, расплав серы и пр.). Каждому из перечисленных материалов присущи недостатки. Например, органические, полимерные [141, 142] и кремнийорганические соединения [143], несмотря на высокую эффективность в начале срока эксплуатации постепенно претерпевают деструкцию и теряют свои защитные функции. Силикатные краски на основе жидкого стекла также имеют недостатки, т.к. являются хрупкими, обладают меньшей гидрофобностью, а также подвержены отмеливанию. Для малоразмерных изделий использование расплава серы даёт прекрасные результаты, но он не годится для обработки элементов зданий и требует применения сложной технологии пропитки при повышенных температурах (140-150 °С) и для эффективной пропитки материалы необходимо вакууммировать [144, 145]. Кроме того, нагрев до вышеуказанных температур может приводить к появлению дополнительных напряжений в бетоне.

Кроме перечисленных способов долговременной защиты строительных материалов, имеются составы для поверхностного нанесения – «Пенетрон», «Ксайпекс» и др. Действие этих составов заключается в следующем: после нанесения эти составы вступают в реакцию с материалом бетона, в результате в порах бетона нарастают кристаллы. По прошествии определенного времени (несколько месяцев) часть порового пространства заполняется выросшими кристаллами, в результате существенно увеличивается прочность и водоотталкивающие свойства бетона. Но широкое распространение подобных материалов ограничивается их относительно высокой стоимостью. Необходимо также указать, что эти материалы пригодны для защиты лишь одного типа строительных материалов – бетона.

Необходимо ответить, что элементная сера химически инертна. При обычных температурах при которых эксплуатируются здания (от -50 до $+50^{\circ}\text{C}$), ее окисление на воздухе начинается с температур выше 200°C .

Выше уже отмечалось, что расплав серы применялся для обработки бетона и дал прекрасные результаты, но его широкому внедрению мешают сложности связанные с технологией обработки [144, 145]. Высокая вязкость расплава серы вынуждает использовать автоклавную технологию – перед пропиткой изделия вакууммируют в автоклаве а затем проводят пропитку. В противном случае, расплав серы не проникает вглубь материалов и не обеспечивает эффективную защиту. Кроме того, необходимость нагрева серы для создания расплава удорожает технологию. Все перечисленные особенности обработки строительных материалов привели к тому, что этот метод практически не используется на практике.

В данной работе один из разработанных выше полисульфидных растворов, а именно полисульфид кальция, предлагается в качестве основы нового вида гидрофобизирующего состава. Как отмечалось выше основным препятствием для применения расплава серы, является его вязкость. В качестве носителя серы в предлагаемом методе является полисульфидный раствор с добавками.

Пропитанные и высушенные образцы являлись объектом для измерения водопоглощения. Исследовались образцы кубической формы размером $2 \times 2 \times 2$ см и размерами $7 \times 7 \times 7$ см двух типов. К первому типу относятся образцы, полученные затворением чистого цемента, ниже они обозначены как цементный камень. Ко второму типу относятся образцы бетона, полученные затворением цементно-песчаной смеси с различным водоцементным отношением. Для определения глубины пропитки образцы разламывались, и исследовалось содержание пор под микроскопом. В работе использовались образцы бетона и кирпича размерами $2 \times 2 \times 2$ см, и было установлено что они пропитываются практически полностью за 3 часа, при этом после сушки вес пропитанных образцов увеличивался на 3–5%. Так как вязкость серосодержащего раствора на основе полисульфида кальция при комнатной температуре существенно меньше вязкости расплава серы при 150°C , то использование данного раствора позволило осуществить эффективный пере-

нос полисульфида кальция в поровое пространство, а последующая сушка образцов приводила к генерации и закреплению элементарной серы в поровом пространстве (рис. 5.1.2).



Рис. 5.1.2. Процесс обработки пропиточным составом

Исследования показали, что на стадии пропитки раствор эффективно проникает в поровое пространство, далее на стадии сушки молекулы полисульфида кальция распадаются на элементарную серу и гидроксид кальция, которая под действием атмосферного углекислого газа превращается в карбонат кальция. Таким образом, на стадии пропитки используется растворимое в воде вещество (полисульфид кальция), в составе которого молекулы серы попадают в мельчайшие поры материала. На этапе сушки это вещество распадается и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой элементарной серы (см. Рис. 5.1.2).

Ниже на рис. 5.1.3 приводятся результаты использования полисульфида кальция в качестве пропиточного состава. На этих рисунках приведены результаты измерения коэффициента водопоглощения

Далее образцы, пропитанные в растворе, просушивались в разных режимах: в сушильном шкафу при 70°C и в условиях естественной сушки. Проводились измерения массы образца до пропитки ($m_{\text{исх}}$), массы образца пропитанного, но не просушенного ($m_{\text{проп}}^1$), массы образца после пропитки и просушки ($m_{\text{проп}}$). Расчет величины $\Delta m^1 = m_{\text{проп}} - m_{\text{исх}}$ дает возможность установить количество раствора

полисульфида кальция, перенесенного в поровое пространство. Величина Δm^1 является важной величиной, определяющей расход гидрофобизирующей жидкости для каждого конкретного случая. Расчет величины $\Delta m = m_{\text{проп}} - m_{\text{исх}}$ дает возможность установить количество вещества (гидрофобизатора), перенесенного в поровое пространство. Повторное вычисление Δm после каждого цикла замачивания-сушки дает возможность установить, имеет ли при этом место вымывание гидрофобизатора. Далее, после проведения процесса пропитки с последующей сушкой, получаем модифицированные серосодержащим раствором образцы. Эти образцы в дальнейшем погружались в воду на определенное время с целью измерения их водоотталкивающих свойств. Для этой цели измеряли массу исходного образца $M_{\text{исх}}$ и массу образца сразу после выемки его из воды $M_{\text{водн}}$. Водопоглощение определялось согласно требованиям ГОСТ 12730.3 – 78 из соотношения (5.1.1):

$$K_{\text{вп}} = (M_{\text{водн}} - M_{\text{исх}}) 100\% / M_{\text{исх}} \quad (5.1.1)$$

Пропитанные и высушенные образцы являлись объектом для измерения водопоглощения.

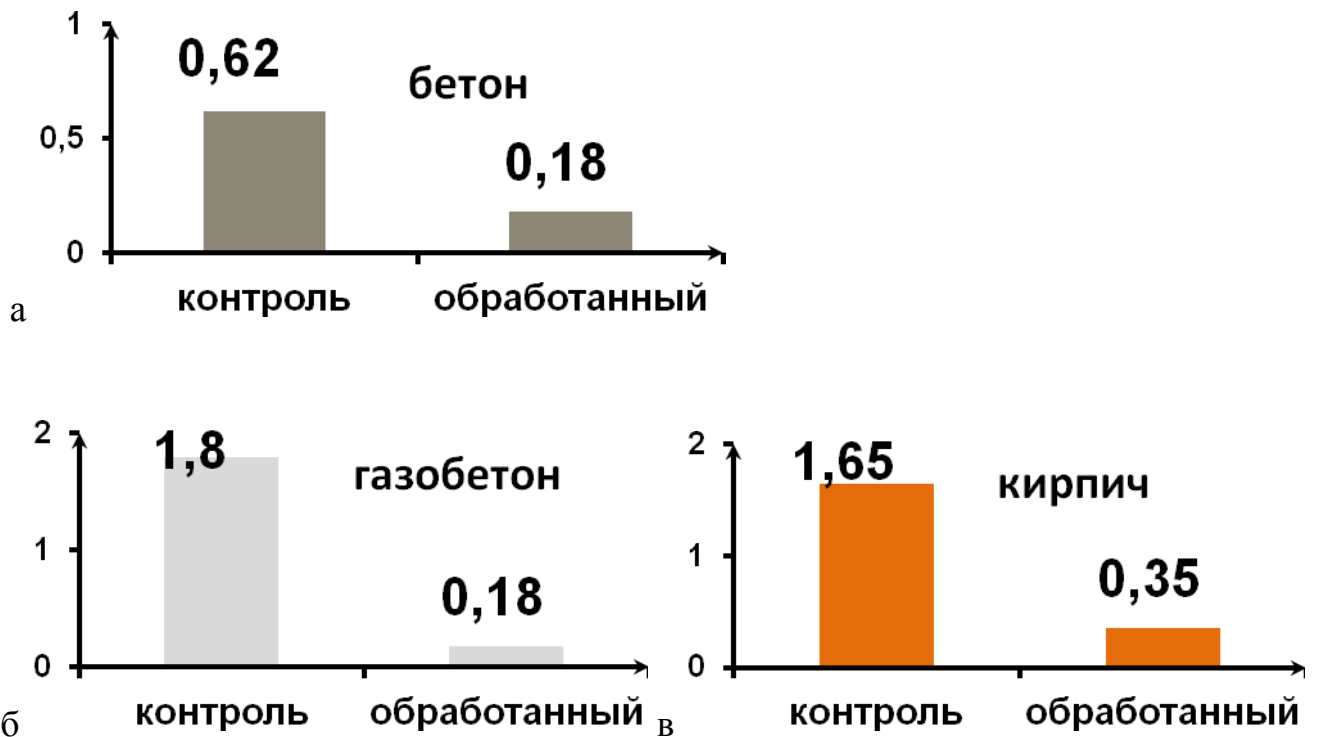


Рис. 5.1.3. Влияние обработки полисульфидным раствором на величину водопоглощения в условиях фронтального воздействия воды в г/см^2 для: а – бетона, б – газобетона, в – кирпича

На образцах бетона, газобетона и керамического кирпича на образцах не пропитанных полисульфидным раствором (контроль) и на образцах пропитанных полисульфидным раствором (обработанные), данные получены в условиях фронтального воздействия воды. Из данных приведенных на 5.1.3 видно, что наблюдается существенное уменьшение (от 3 до 10 раз) водопоглощения в результате обработки полисульфидным раствором.

Данные приведенные на рис. 5.1.3 характеризуют поведение материалов под действием дождя и говорят о том, что дождевая влага при использовании материалов, обработанных полисульфидом кальция, практически не проникает вглубь материалов и стекает вниз по его поверхности и тем самым предотвращается разрушение материалов.

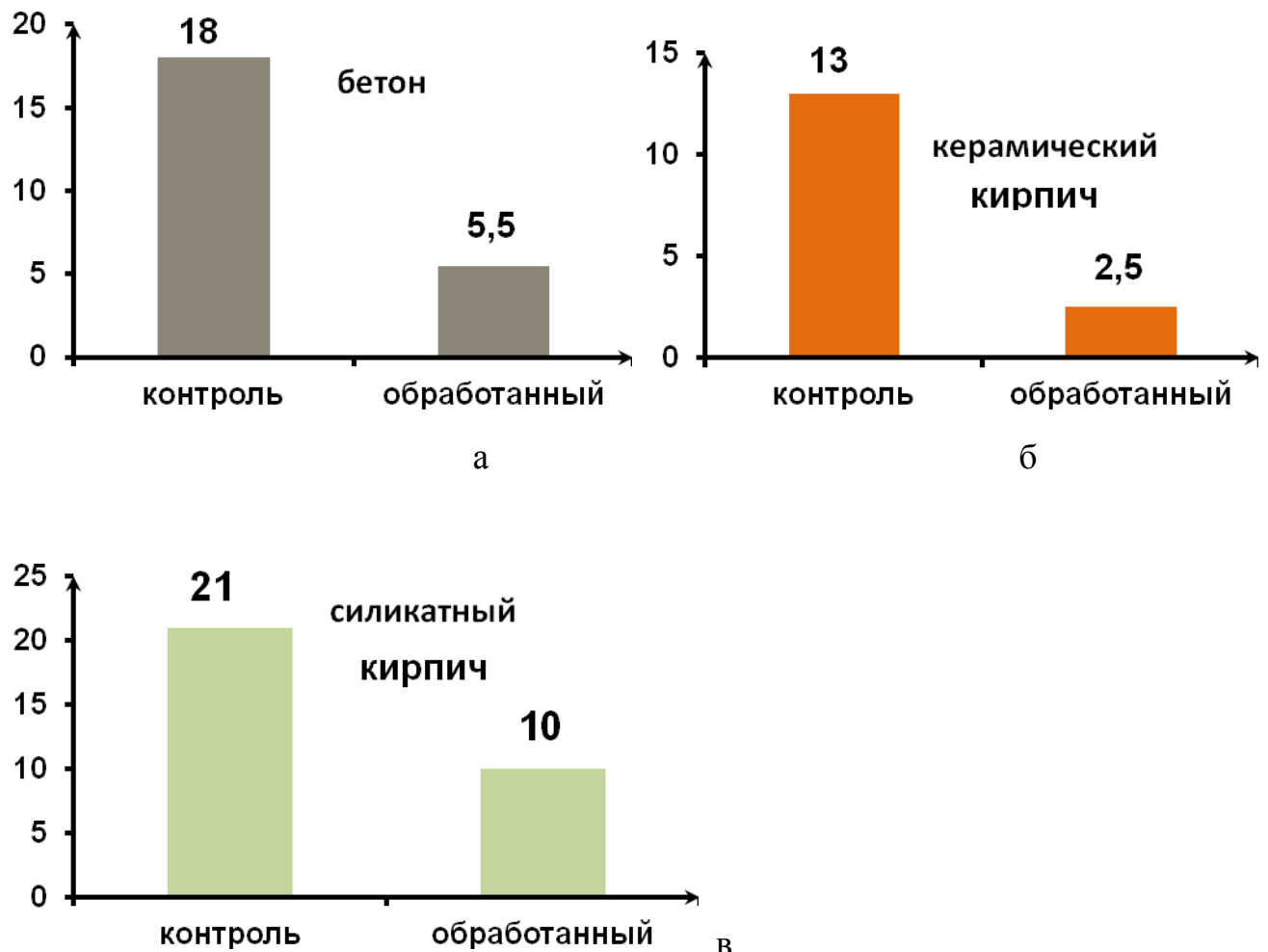


Рис. 5.1.4. Влияние обработки полисульфидным раствором на величину водопоглощения по объему в % для: а – бетона, б – керамического кирпича, в – силикатного кирпича

Обстоятельство, отличающим данный способ строительных защиты материалов от других традиционно используемых заключается в том, что при применении полисульфида кальция в качестве пропиточного состава используется в качестве гидрофобизирующего агента неорганическое вещество – сера, обладающая от природы гидрофобными свойствами.

Наличие неорганического вещества - серы в порах строительных материалов придает им водоотталкивающие свойства на длительное время – в отличие от органических лакокрасочных материалов. Для оценки длительности времени защиты строительных материалов использовались циклы заморозки и разморозки. Экспериментами было установлено, что образец бетона имеющий морозостойкость 250 циклов в результате пропитки приобретает морозостойкость превышающую 1200 циклов, что свидетельствует о существенном увеличении срока службы бетонного изделия. Оригинальность подхода заключается в том, что на стадии пропитки используется растворимое в воде вещество, в составе которого молекулы серы попадают в мельчайшие поры материала. На этапе сушки это вещество распадается и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой элементной серы (см. рис.5.1.2).

Результаты, приведенные на рис. 5.1.3 и 5.1.4, указывают на существенное уменьшение водопоглощения в условиях и полного погружения в воду.

Таким образом, изучение влияния обработки пропиточным раствором различных строительных материалов показывает на его эффективность во всех случаях.

Из рисунка 5.1.6 (а) видно, что пропитка вибропрессованной бетонной плитки раствором полисульфида кальция с плотностью $1,24 \text{ г/см}^3$ в течение 6 и 12 часов приводит к существенному на 30 % увеличению прочности образцов. Причем из рисунка видно, что пропитки в течение 6 часов достаточно, так как дальнейшее увеличение времени пропитки не приводит к дальнейшему увеличению прочности образца.

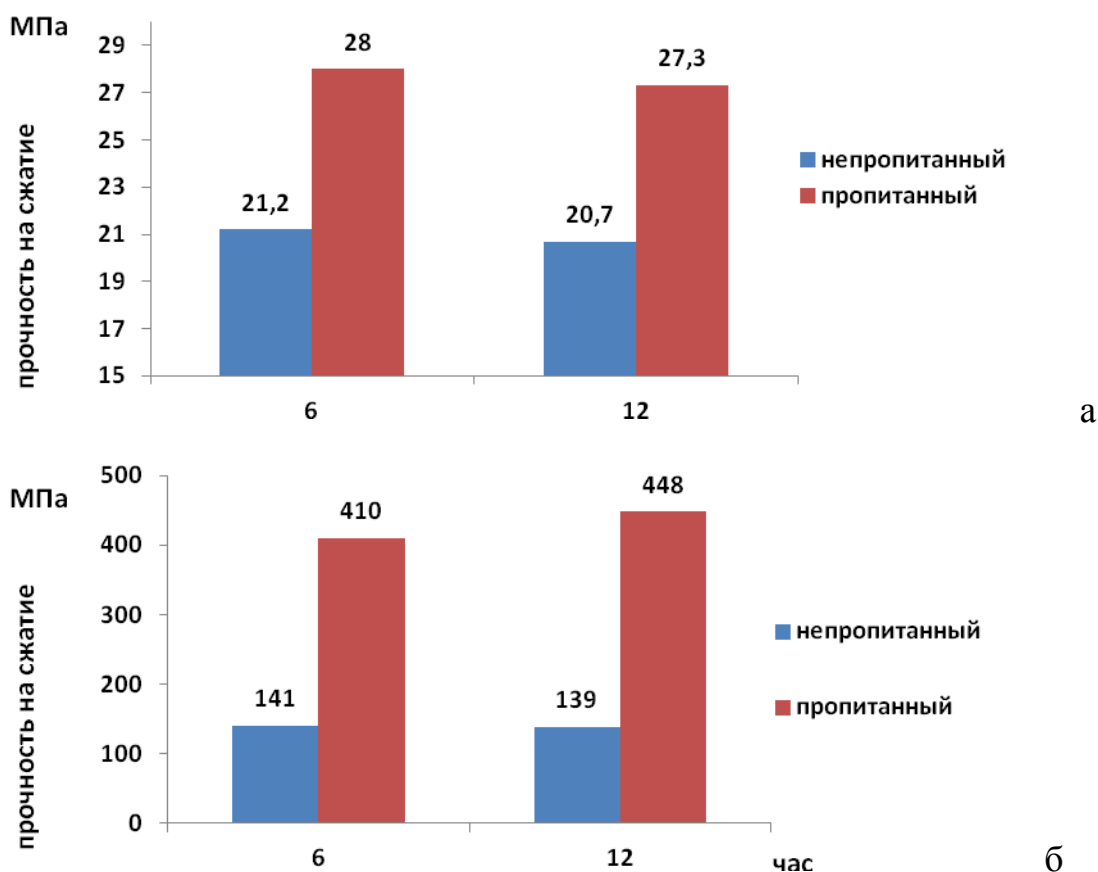


Рис.5.1.6. Показатели (а) – прочности, (б) - ударной выносливости вибропрессованной бетонной плитки, пропитанной раствором полисульфида кальция с плотностью $1,24 \text{ г/см}^3$ в течение 6 и 12 часов путем погружения в раствор.

К еще большему увеличению параметра ударной выносливости привела пропитка вибропрессованной бетонной плитки раствором полисульфида кальция с плотностью $1,24 \text{ г/см}^3$. Пропитка образцов вибропрессованной бетонной плитки в течение 6 часов привела к увеличению прочности образцов в 2,9 раз, а пропитка в течение 12 часов привела к увеличению прочности образцов в 3,2 раза. Таким образом результаты приведенные на рисунке 5.1.6 (б) показывают, что пропитка раствором полисульфида кальция приводит к радикальному увеличению самого важного эксплуатационного показателя тротуарной плитки, а именно ударной выносливости. Результаты показывают на перспективность применения раствора полисульфида кальция для увеличения долговечности тротуарной плитки.

Исследования [146-154] показали, что технология обработки элементов конструкций и изделий проста и доступна: как и большинство лакокрасочных материалов, они наносятся кистью, наливом, распылением, погружением при любых

положительных температурах. На основе водного раствора полисульфида кальция была разработана пропиточная композиция «АКВАСТАТ», которая представляет собой водный серосодержащий раствор, стабилизированный специальными добавками [154]. Было установлено, что состав обладает высокой проникающей способностью и при нанесении его кистью на поверхность бетона он проникает на глубину свыше 1-го см и тем самым обеспечивает глубокую пропитку.

Полученные результаты указывают на эффективность использованного метода защиты строительных материалов различной химической природы. Каким же образом происходит модификация поверхности пор неорганических материалов? Какие физико-химические закономерности лежат в ее основе? Для того, чтобы прояснить чем же обусловлены столь высокие показатели, гидрофобизированных полисульфидом кальция материалов выполнены работы, изложенные в следующем разделе.

5.2. Образование наноразмерных покрытий из частиц серы и их влияние на водопоглощение и механические характеристики строительных материалов.

Приведенные выше данные по водопоглощению указывают на эффективность применения полисульфидных растворов для гидрофобизации строительных материалов. Измерения весов пропитанных и высушенных образцов показали, что вес кубических образцов размерами 7x7x7 увеличивается на 2-3%. Испытания пропитанных материалов многократным погружением образцов в воду и последующим высушиванием показали, что этот добавленный вес не вымывается, что свидетельствует о хорошей адгезии образованного покрытия. При высыхании вода улетучивается из образцов, при этом молекулы полисульфида разрушаются и в порах материалов образуются нерастворимые в воде частицы серы и гидроксиды металлов. В случае пропитки полисульфидом кальция в порах образуется гидроксид кальция, которая в результате взаимодействия с атмосферным углекислым газом превращается в нерастворимый в воде карбонат кальция. Таким образом, происходит заполнение пор неорганических строительных материалов нераство-

римыми в воде веществами. Более того частицы серы по своей природе являются водоотталкивающими и в результате создается барьер (это в случае сплошности покрытия или образования системы с мелкими капиллярами) на пути проникновения воды в материалы.

Для того, чтобы рассмотреть что же происходит в порах строительных материалов в процессе обработки полисульфидным раствором были проанализированы сколы бетона с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ-2000Т (производства ОАО «Завод ПРОТОН-МИЭТ», Зеленоград). В результате было установлено, что на поверхности пор и капиллярных трактов бетона в результате обработки раствором полисульфида кальция появляются округлые образования. Эти образования способствуют появлению покрытия из наночастиц серы (поперечный размер – 20–150 нм, высота – 2–10 нм) (рис. 5.2.1), которое препятствует проникновению воды [146,147,156].

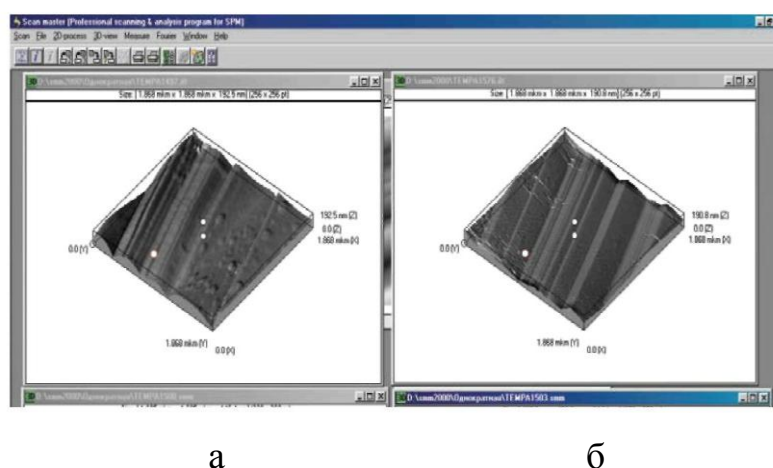


Рис. 5.2.1. Трехмерное изображение скола бетона (б) и частиц серы на сколах бетона, обработанного раствором полисульфида кальция (а).

Таким образом, было с помощью изображений сканирующего мультимикроскопа СММ-2000Т установлено наличие наночастиц на сколах бетонных образцов. Для того, чтобы убедиться что же из себя представляют наночастицы на сколах, необходимо было их отделить от основного материала. Так как бетон нельзя растворять в химических растворах кислот, щелочей и в других растворителях в качестве основы пористого материала был выбран ракушечник состава CaCO_3 (см. рис. 5.2.2).

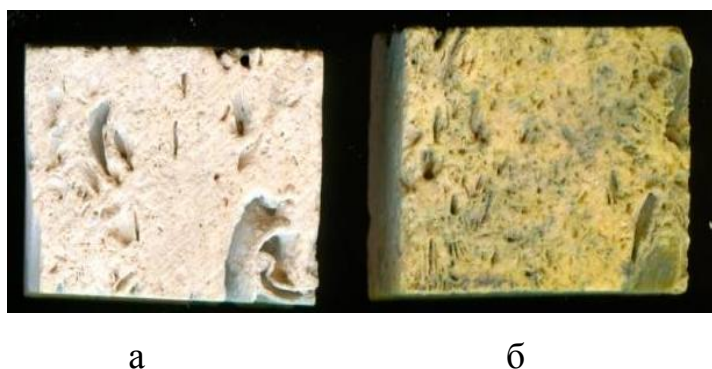


Рис. 5.2.2. Изображение образцов ракушечника необработанного (а) и обработанного (б) раствором полисульфида кальция.

Ракушечник был пропитан раствором полисульфида кальция, затем был высушен. Далее ракушечник был растворен в растворе соляной кислоты и пропущен через воронку, содержащую фильтровальную бумагу. Анализ показал, что в осадке содержится порошок желто зеленого цвета, а материал ракушечника, превратившийся в результате взаимодействия с соляной кислотой в растворимый в воде CaCl_2 прошел через фильтр. Далее осадок был многократно промыт водой и проанализирован с помощью рентгеновского дифрактометра. Было установлено, что осадок, оставшийся на фильтре представляет собой высокодисперсный порошок серы, имеющий орторомбическую кристаллическую решетку. Затем порошок серы был высушен и на устройстве Shimadzu SALD – 7101 проведено измерение интегрального (рис. 5.2.3 а) и дифференциального (рис. 5.2.3 б) распределения частиц серы по размерам [153,156].

Из рис. 5.2.3 а, видно, что все частицы имеют размер меньший, чем 120 нм, причем 90% частиц имеют размер меньший 100 нм. Измерения показали, что минимальный размер частиц, зафиксированный устройством Shimadzu SALD – 7101, равнялся 20 нм. Из рис. 5.2.3 б, видно, что максимальное число частиц имеет размер около 50 - 60 нм. Несмотря на то, что условия образования наночастиц, полученных различными способами (на сколах бетона (рис. 5.2.1), путем разбавления раствора полисульфида кальция (рис. 4.3.4), путем растворения ракушечника обработанного полисульфидом кальция (рис. 5.2.2)) разные, кривые дифференциального и интегрального распределения частиц по размерам во всех случаях близки друг к другу.

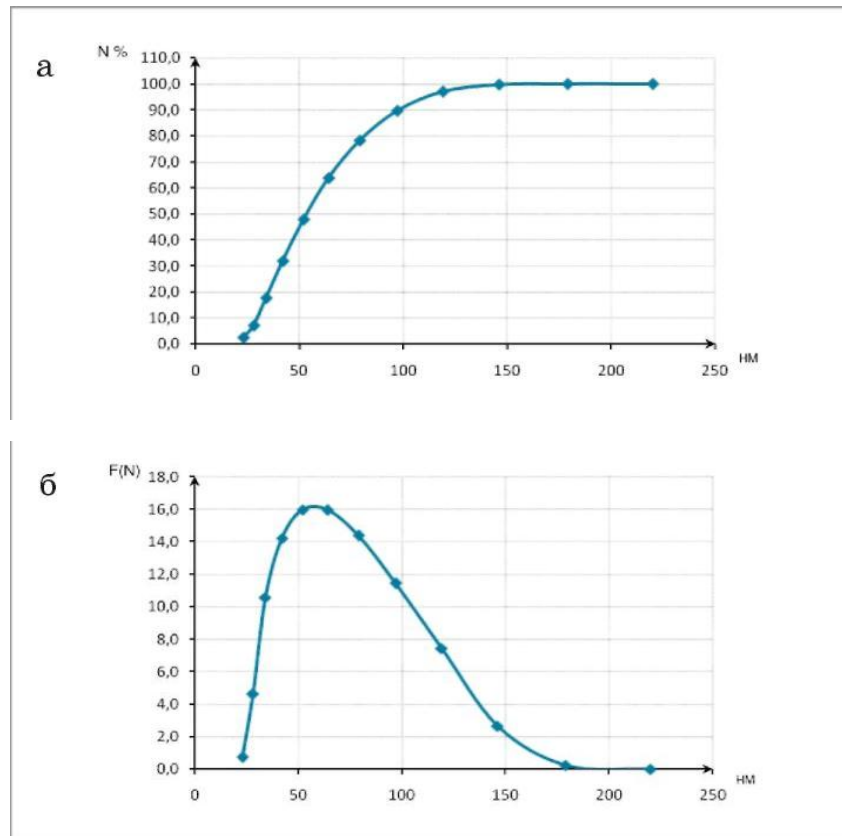


Рис. 5.2.3. Распределение частиц по размерам, полученных из пропиточного раствора «Аквастат»: а - интегральное распределение; б - дифференциальное распределение

Этот факт свидетельствует о том, что в процессе высыхания и в порах и порошка серы, полученного из пропиточного раствора путем его разбавления, происходит трансформация молекул пропиточного состава в наночастицы серы по единому механизму.

На основе полученных результатов были разработаны технические условия - КОМПОЗИЦИЯ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩАЯ «АКВАСТАТ» ТУ 2293-001-00209272-2009, которые введены в действие с 01 марта 2009 г. организовано опытное производство на базе ГБУ РБ «НИТИГ АН РБ».

6. ВЫВОДЫ

1. Выявлены существенные различия в свойствах дисперсных частиц серы, полученных измельчением и химическим осаждением из растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов. Установлена предпочтительность использования механически активированной серы для получения полисульфидных растворов и применения метода химического осаждения для получения наночастиц серы. Установлено, что измельчение серы в центробежной мельнице приводит к механической активации серы с образованием высокодисперсных частиц в диапазоне от 50 нм до 110 нм в количестве 20% от общего количества частиц. Найдено, что механическая активация в центробежной мельнице приводит к уменьшению на 16% затрат энергии на процессы плавления и полимеризации серы.

2. Установлено, что применение механически активированной серы улучшает условия протекания реакции образования полисульфидов лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария, в частности, применение механически активированной серы в реакции синтеза полисульфида кальция позволяет увеличить плотность раствора с 1,18 до 1,27 г/см³ и уменьшить количество осадка с 35 до 2%.

3. Установлено, что при разбавлении водой молекулы полисульфидов гидролизуются с образованием сферически симметричных наночастиц со средним размером 20 нм, для которых характерна орторомбическая структура с меньшим содержанием дефектов, с повышенными на 19% по сравнению с комовой серой значениями энергии структурного перехода $S_{\alpha} \rightarrow S_{\beta}$ и с возросшими на 13% величинами энергии плавления решетки, при этом наблюдается уменьшение температуры полимеризации на 15⁰С и энергии полимеризации в 2,6 раз.

4. Впервые проведено комплексное изучение динамики образования из неорганических полисульфидов различной химической природы наночастиц серы и дальнейшее изменение их размеров в режиме реального времени. Установлено, что в результате химического осаждения первоначально в водной среде формируются наночастицы со средним размером 20 нм, впоследствии они укрупняются и обра-

зуют агломераты со средним размером 300 нм, а далее из них образуются более крупные кластеры размерами 5-50 мкм, рассыпающиеся при воздействии ультразвука на первичные частицы размерами 20 нм. Введение этилового или изопропилового спиртов в количестве 5 – 30% приводит к стабилизации размеров частиц в субмикронном диапазоне.

5. Выделены дисперсные частицы серы со средними размерами 20 нм смешиванием водных растворов полисульфидов с органическими и неорганическими кислотами. Обнаружено, что размеры частиц серы регулируются изменением концентрации полисульфидных и кислотных растворов, введением ПАВ, этилового и изопропилового спиртов. Выявлено увеличение размеров частиц серы с ростом мольного соотношения кислота/полисульфид кальция (тиосульфат натрия) для всех изученных неорганических и органических кислот. Выявлено также увеличение размеров частиц с ростом концентрации кислоты, получено согласие с литературными данными [5].

6. Установлена высокая (более 1 см) проникающая способность полисульфида кальция в бетон и кирпич. Показано, что обработка бетона водным раствором полисульфида кальция плотностью $1,24 \text{ г/см}^3$, полученного с использованием механически активированной серы, приводит к образованию наноразмерных покрытий, препятствующих проникновению воды в поры и уменьшающих коэффициент водопоглощения в 2-5 раз, увеличивающих прочность бетона на 37%, а морозостойкость в 2,3 раз.

7. ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А.И., Симонова Л. Н. *Аналитическая химия серы*. Серия «Аналитическая химия серы», 1975. 262 с.
2. Менковский М.А., Яворский В.Т. *Технология серы*. М.: Химия, 1983. - 327с.
3. Грунвальд В.Р. *Технология газовой серы*. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
4. Meyer V. Elemental sulfur. // *Chemical Reviews*. -1976. -V.76. - p.367-388.
5. 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.
6. Сангалов Ю.А., Лакеев С.Н., Карчевский С.Г. и др. Элементная сера: традиционные виды продукции, специализированные и препарированные формы (обзор) // *Башк. хим. журн.* – 2005. – Т.12. №4. – С.100-109.
7. Сангалов Ю.А., Лакеев С.Н., Карчевский С.Г. и др. Элементная сера: от традиционных видов продукции до специализированных препаративных и препарированных форм // *Хим. пром-ть сегодня*. – 2006. - №2. – С.15-24.
8. Лагутченко С.В., Мухутдинов А.А., Сольяшинова О.А. и др. Некоторые аспекты утилизации газовой серы // *Хим. пром-ть*. – 2001. - №2. – С.31-33.
9. Пат. № 2123020 РФ. Клеевая композиция / Сангалов Ю.А., Мусин М.А., Волкова Ю.Н. // *Бюлл. изобр.* – 1998. - №34
10. Лакеев С.Н., Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г. Пат. № 2256602 РФ. Способ получения растворов полисульфида кальция // *Бюлл. изобр.* – 2005. - № 20
11. Сангалов Ю.А., Массалимов И.А., Красулина В.А. и др. Пат. № 2142908 РФ. Препаративная форма водорастворимой серы для защиты культурных растений от вредителей // *Бюлл. изобр.* – 1998. - №35
12. Сангалов Ю.А., Дмитриев Ю.К., Маталинов В.И. и др. Элементная сера: от сырья к новым веществам и материалам // *Вестник Башкирского университета*. – 2004. - №2. – С.31-34.
13. Влох В.М. Процесс получения элементарной серы восстановлением сульфата кальция природным газом: дис. канд. тех. наук: - Львов., 1983. - 212 с.
14. Порфирьева Р. Т. Разработка научных основ малоотходных технологий переработки серы и ее соединений в сульфиды и полисульфиды: дис. д-ра. тех. наук: - Казань., 2006. - 259 с.
15. Kutney G. *Sulfur. History, Technology, Applications & Industry*, 2007. - 260 p.
16. Aubrey Stimola *Sulfur* The Rosen Publishing Group, 2007. - 48 p.
17. Richard Beatty *Sulfur* Marshall Cavendish, 2000. - 32 p.
18. Jean F. Blashfield *Sulfur: Chemical Elements That Make Life Possible*. Raintree Steck-Vaughn, 2001. - 64 p.

19. Roy A.B., Trudinger P.A. *The Biochemistry of Inorganic Compounds of Sulphur*. Cambridge University Press, 1970. - 403 p.

20. Массалимов И.А., Киреева М.С., Кильмаметов А.Р. и др. Растворимость механически активированной серы // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2000. – Т.10. – С.171-173.

21. Массалимов И.А., Киреева М.С. Разработка методов получения и исследование физико-химических свойств соединений, полученных с помощью механически активированной серы. // Тезисы докладов отчетной конференции «Химия и химические продукты». М.: Изд – во Мин. образования РФ, РХТУ им. Менделеева, 2002. - С. 112.

22. Massalimov I.A., Kireeva M.S., Kilmametov A.R. et al. The solubility of mechanically activated sulfur // Book of abstracts of Int. Conf. «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies», August, 16-18. Novosibirsk, p. 65.

23. ТУ 113-04-322-40. Сера коллоидная паста.

24. ТУ 113-04-327-90. Сера 80 % смачивающийся порошок.

25. ТУ 113-04-232-86. Сера 90 % смачивающийся порошок.

26. Массалимов И.А., Киреева М.С. Разработка специализированных композиций и препаративных форм серы для экологически чистых отраслей народного хозяйства. / В сборнике «Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов». М: Изд – во РХТУ, 2001. - С.164-170.

27. Массалимов И.А., Савинцев Ю.П., Уракаев Ф.Х. Методы получения и применения высокодисперсной серы // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы VI Всероссийской (международной) конференции. – М.: МИ-ФИ, 2002. - С. 111-112.

28. Савинцев Ю.П., Массалимов И.А., Уракаев Ф.Х. Прикладные аспекты использования наноразмерных сферолитов серы // Международная научная конференция «Кристаллизация в наносистемах». Сборник тезисов. 2002 – Иваново: ГП "Издательство "Иваново", 2002. - С. 142.

29. Массалимов И.А., Киреева М.С., Вихарева И.Н. Практическое применение сульфидных соединений // Труды XVII Международной научно-технической конференции РЕАКТИВ – Уфа, 2006. - С.170–171

30. Массалимов И.А., Удовенко И.Ф., Киреева М.С. и др. Применение водных серосодержащих композиций в качестве средств защиты растений // *Баш. хим. журнал*. – 2006. Т.13. №4. - С.97–100.

31. Массалимов И.А., Киреева М.С., Вихарева И.Н. Применение полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов для получения высокодисперсной серы // *Журнал прикл. химии*. – 2008. – Т.81. №2. – С.195-199.

32. Аввакумов Е.Г. *Механические методы активации химических процессов*. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1986. - 303 с.

33. Хайнике Г. *Трибохимия* – М.: Мир, 1987. - 582 с.
34. Хинт Й.А. *Основы производства силикальцитных изделий*. – М.: – Л.: Гос. изд-во лит-ры по стр-ву, архитектуре и строит. материалам, 1962. - 601 с.
35. Хинт Й.А. *О четвёртом компоненте технологии*. // Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». – Таллин: Валгус, 1980. - С. 66-72.
36. Уракаев Ф.Х., Жогин И.Л., Гольдберг Е.Л. // *Описание процесса обработки частиц в дезинтеграторе*. Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия химическая. – 1985. – вып.3. №8. – С.124-131.
37. Жогин И.Л., Уракаев Ф.Х. *Описание движения частиц в дезинтеграторе*. // Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия химическая. – 1985. – вып.4. №11. – С.129-132.
38. Uraкаev F.K., Boldyrev V.V. *Mechanism and Kinetics of Mechanochemical Processes in Comminuting Devices*. 1. Theory // Powder Techn. – 2000. – V.107. №1-2. – p. 93-107.
39. Uraкаev F.K., Boldyrev V.V. *Mechanism and Kinetics of Mechanochemical Processes in Comminuting Devices*. 2. Applications of the Theory. Experiment // Powder Technology. – 2000. – V.107. – №3. – p.197-206.
40. Каримов Н.Х., Запорожец Л.С., Ванаселья Л.С. и др. *Строительные материалы дезинтеграторного приготовления*. // Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». – Таллин: Валгус, 1980.- С.90.
41. Черепанов Ю.П., Фискинд Е.С. *Неавтоклавный ячеистый бетон с применением дезинтеграторной технологии*. / Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». – Таллин: Валгус, 1980. - С.91-93.
42. Мавлютов М.Р., Агзамов Ф.А., Чезлова Т.В. *Принципы применения дезинтеграторной технологии для улучшения свойств тампонажных материалов*. // Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». – Таллин: Валгус, 1980. - С.95-97.
43. Ибраев Т.И., Мавлютов М.Р., Агзамов Ф.А. и др. *Низкотемпературный тампонажный материал дезинтеграторного приготовления*.// Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». – Таллин: Валгус, 1980. - С. 98-99.
44. Литяева З.А., Аллик А.Е., Гаврилов С.Н. *Влияние влажности, размера кусков глины и режима ее измельчения в дезинтеграторе на технологические свойства глинопорошка для буровых растворов*. // Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». – Таллин: Валгус, 1980. - С.103.
45. Гаврилов С.Н, Литяева З.А., Аллик А.Е. *Применение дезинтеграторной технологии для получения «сухого» бурового раствора*.// Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». - Таллин: Валгус, 1980. -С.104.

46. Агулов И.И., Бортницкий В.И., Гороховский Г.А. *Дезинтеграция металлических стружкоотходов*. // Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». – Таллин: Валгус, 1980. - С.108.
47. Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С., Каримов Н.Х., Мавлютов М.Р. *Повышение долговечности тампонажного камня в агрессивных флюидах нефтяных и газовых скважин*. – Уфа – Самара: Изд-во ГАЗНИИПРОМ, 1998. - 272 С.
48. Deshpande A.S., Khomane R.B., Vaidya V.K., et al. *Sulfur Nanoparticles Synthesis and Characterization from H₂S Gas Using novel biodegradable iron Chelates in W/O microemulsion* // *Nanoscale Res.* – 2008. - №3. - p.221-229.
49. Bailey. L.H. Amazon: *Farm and garden rule-book*.(1914). Macmillan; 18th edition. 2010. 587 p.
50. Lex R. Hesler. *Manual Of Fruit Diseases*, (1917). Also available from Amazon: *Manual of Fruit Diseases*. 2008, 488 p.
51. Берим Н.Г. *Химическая защита растений*. 1972, издание 2. 320 с.
52. Голышин Н.М. *Фунгициды в сельском хозяйстве*. Изд. "Колос", 2-ое издание, Москва, 1982, 271 с.
53. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. *Современная неорганическая химия*. - М.: Мир, 1969. - 494 С.
54. *Elemental sulphur and sulphur-rich compounds: in 2 vol. Topics in current chemistry*// Ed. R. Steudel. Berlin, Geidelberg, New York: Springer-Verlag 2003. V. 231
55. «*Lime sulfur solution*» Orion Crop Protection ltd Triton Technical Park, 14-22 Triton Drive, North Harbour, Auckland PO Box 100-570, North Shore Mail Centre, Auckland.
56. «*Lime sulfur solution*» BSP. AG Formulators. 5427. E Central Ave. Fresno, CA 93725.
57. «*Rex Lime Sulfur Solution*» OR-CAL Inc. 29454 Meadowview Rd. Junction City, OR 97448.
58. Мельников Н.Н. *Пестициды. Химия, технология и применение*. – М.: Химия, 1987.– 711 с.
59. Разумов А.. *Виноград: выращивание и переработка в домашних условиях*. - Ташкент: Узбекистан, 1971. – 243 с.
60. La Mer V.K., Dinegar R.H.. *Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols* // *Journal of American Chemical Society*. – 1950. – V.72. №17. - p.4847-4854.
61. Omar Ei.J., Picquenard E., Gobeltz N., Demortier A., Corset J. *Raman Spectroscopy Study of the Reaction between Sodium Sulfide and Sulfur: Identity of the Species Formed in Solid and liquid Phases* // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 1999. – V.38. №12. - p.2917-2933.

62. Omar Ei.J., Picquenard E., Gobeltz N., Demortier A., Corset J. *Polysulfide Anions. I. Structure and Vibrational Spectra of the S₂₂- and S₃₂- Anions. Influence of the Cations on Bond Length and Angle* // Journal of Inorganic Chemistry. – 1999 – V.38. №10. - p.2394-2401.

63. Janz G.J., Coutts J.W., Downey, Jr., Roduner E. *Raman Studies of Sulfur-Containing Anions in Inorganic Polysulfides. Potassium Polysulfides* // Journal of Inorganic Chemistry – 1976. – V.15. №8. - p.1755-1759.

64. Omar Ei.J., Picquenard E., Gobeltz N., Demortier A., Corset J. *Polysulfide Anions. II. Structure and Vibrational Spectra of the S₄₂- and S₅₂- Anions. Influence of the Cations on Bond Length, Valence, and Torsion Angle* // Journal of Inorganic Chemistry. – 2000. – V.39. №12. - p.2593-2603.

65. Djong-Gie Oei. *The Sodium-Sulfur System. I. Differential Thermal Analysis* // Journal of Inorganic Chemistry. – 1973. – V.12. №2. - p.435-437

66. Djong-Gie Oei. *The Sodium-Sulfur System. II. Polysulfides of Sodium* // Journal of Inorganic Chemistry. – 1973. – V.12. №2. - p.438-441.

67. Hartzell A., Latrop F.H., O'Kane C., et al. *Colloidal sulfur and method of making same*. US patent. №705862, patented Mar. 19, 1929.

68. Anthony M.V. *Fungicides and insecticides*. US patent. №2119125, patented May. 31, 1938

69. Rollo D., McIntire R., Willmore E.S.R.. *Process for the production of dispersible sulfur*. US patent. №2332934, patented Oct. 26, 1943.

70. Railsback D.C. *Process for producing finely divided sulfur*. US patent. №2614908, patented Oct. 21. 1952.

71. Heath S.B.. *Finely divided sulfur product*. US patent. №2348736, patented May. 16, 1944.

72. Stuart Licht and John Davis *Disproportionation of Aqueous Sulfur and Sulfide: Kinetics of Polysulfide Decomposition* J. Phys.Chem. B, 1997, №101(14), p.2540–2545.

73. Букетов Е.А., Угорец М.З. *Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов*. Алма-Ата: наука, 1975. - С.32-44.

74. Елесин А.И. *Разработка способа осаждения сульфидов цветных металлов раствором серы в гидроокиси кальция*. Автореферат диссертации канд. техн. наук, Красноярск, 1979.

75. Рашковский Г.Б. *Исследование и разработка процессов осаждения цветных металлов тиосульфат содержащими реагентами из растворов и пульп Надеждинского металлургического завода Норильского ГМК: автореф. дис. канд. - Красноярск., 1982. - 20 с.*

76. *Справочник химика, второе издание переработанное и дополненное, том третий, химическое равновесие и кинетика свойства растворов электродные процессы*, Издательство М.: Химия, 1965. – 1008 с.

77. Елесин М.А. *Изучение кинетики растворения серы в гидроксиде кальция* // Журнал прикл. Химии – 1996. – Т.69. №7. - С.1069-1072
- 78 Tatar H.V., Draves C.Z.. *Reaction of sulfur with alkali and alkaline earth hydroxides in aqueous solution* // Journal of Contribution from the Chemistry Department, University of Washington. – 1924. - V.46. - p.574-581.
79. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. *Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья*. Новосибирск, Изд-во <Гео>, 2009. 155 с.
80. Болдырев В.В. *Механохимия неорганических веществ*. // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, – 1978. – №14. – вып.6. – С. 3-11.
81. Массалимов И.А. *Разработка методов получения и исследование физико-химических свойств соединений, полученных с помощью механически активированной серы* / Труды отчетной конференции «Химия и химические продукты». М.: Изд-во Мин. образования РФ, РХТУ им. Менделеева, 2003. – С. 136.
82. 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.
83. Xie X.E., Zheng W.J., Bai Y., Liu J. *Cystine Modified Nanosulfur and Its Spectral Properties*. J. Mat. Lett. – 2009. - V63. - p.1374-1376.
84. Chaudhuri R.G., Paria S. *Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions*// Journal of Colloid and Interface Science – 2010. – V.343. - p.439-446.
85. Shamsipur M., Pourmortavazi S., Roushani M., Kohsari I. et al. *Noval approach for electrochemical preparation of sulfur nanoparticles*. Microchim Acta, - 2011. - V.173. - p.445-451.
86. Rao K. J., Paria S. / *Use of sulfur nanoparticles as a green pesticide on Fusarium solani and Venturia inaequalis phytophagous*. // RSC Advances. - 2013. - V.3. - p.10471-10478.
87. Schneider T., Baldauf A., L.A. Ba et al. *Selective Antimicrobial Activity Associated with Sulfur Nanoparticles*// Journal of Biomedical Nanotechnology. - 2011. - V.7. - p.1–11.
88. Valiulin S.V., Karasev V.V., Vosel S.V., Onischuka A.A. *A Study of Sulfur Homogeneous Nucleation from Supersaturated Vapor. Determination of Surface Tension of Sulfur Nanoparticles* // Colloid Journal. - 2013. - V.75. №1. - p.14-25.
89. Choudhury S.R., Mandal A., Chakravorty D. et al. *Evaluation of physicochemical properties, and antimicrobial efficacy of monoclinic sulfur-nanocolloid*. // J. Nanopart. Res. - 2013. - V.15. - p.1491-1501.
- 90 Li K., Wang B., Su D., et al. *Enhance electrochemical performance of lithium sulfur battery through a solution-based processing technique* // J. Powder Sources. - 2012. - V.202. - p.389-393.
91. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Абдракипова Л.Ф., Мустафин А.Г. *Вы-*

деление наночастиц серы из растворов полисульфидов щелочных и щелочно-земельных металлов // Журнал Нанотехника. - 2009. - №2, С. 32-38.

92. Массалимов И.А., Абдракипова Л.Ф., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. *Выделение наночастиц серы из растворов полисульфидов кальция и натрия* // Журнал прикладной химии. - 2009. - Т.82, №12, - С.1946-1951.

93. Massalimov I.A., Mustafin A.G., Shangareeva A.R. et al. *Obtaining Sulfur Nanoparticles from Sodium Polysulfide Aqueous Solution* // J. Chem. And Chem. Eng. - 2012. - V.6. - p.233-341.

94. Массалимов И.А., Шайнурова А.Р., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. *Получение наночастиц серы из водного раствора полисульфида калия*. Журнал прикладной химии. - 2012. - Т.85. №12. - С.1944-1949.

95. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Шангареева А.Р., Хусаинов А.Н. *Способ получения коллоидной наноразмерной серы*. Патент РФ №2456231 от 20.07.12.

96. *Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии*. Под редакцией Воюцкого С.С. и Панич Р.М. - М.: Химия, 1974. - 224 с.

97. Инструкция по применению Wing SALD-7101 С.1-4.

98. СОЛБЕР PRO-M. Профессиональный сканирующий зондовый микроскоп платформы СОЛБЕР. – Режим доступа:

http://www.rusnanonet.ru/equipment/ntmdt_solver_pro_m/#title

99. Приборостроение для нанотехники. – Режим доступа:

<http://www.ntmdt.ru/spm-principles/view/afm>

100. Гинье А. *Рентгенография кристаллов. Теория и практика*. – М.: Госуд. изд-во физ. мат. лит-ры, 1961. - 603 с.

101. Иверонова В.И., Ревкевич Г.Н. *Теория рассеяния рентгеновских лучей*. Изд. 2. – М.: Издательство Московского государственного университета, 1978. - 278 с.

102. Болдырев В.В. *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ* – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1983. - 64 с.

103. Инструкция по применению дифрактометра Rigaku С.1-3.

104. Массалимов И.А. *Изменение структурных характеристик неорганических материалов в процессе механической обработки* // Неорганические материалы. - 2007. - №12 - С.56-60.

105. Массалимов И.А. *Влияние механической обработки на структуру и свойства хлорида натрия*. // Неорганические материалы. - 2003. - Т.39. №.11. - С. 1-7.

106. Массалимов И.А. *Структурная неустойчивость и микронапряжения в пероксидах щелочноземельных металлов после механической обработки* // Неорганические материалы. - 2004. - Т.40, №.11. - С. 1-5.

107. Болдырев В.В. *Механохимия неорганических веществ*. // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, - 1978. - №14. – вып.6. - С. 3-11.

108. Русаков А.А. *Рентгенография металлов*. Учебник для вузов. — М.: Атомиздат, 1977. - 237 с.
109. Алешина Л.А., Шиврин О.Н. *Рентгенография кристаллов*. Петрозаводск: ПетрГУ, 2004. - 320 с.
110. De Keijser Th. H., Langford J. I., Mettemeijer E. J. et al. *Single line method for analysis of X-ray diffraction line broadening using a Pseudo-Voigt profile function* // J. Appl. Cryst., - 1982. - № 15. - p.308-314.
111. Шаяхметов А.У., Абдракипова Л.Ф., Хусаинов А.Н., Шангареева А.Р., и др. *Биологическое воздействие наночастиц серы и пероксида кальция на процессы проращивания зерен пшеницы* // Тез. докл. Всеросс. науч. конф. «Биостимуляторы в медицине и сельском хозяйстве». Уфа. - 2011. - С.146-152.
112. Filpponen I., Guerra A., Hai A., et al. *Spectral Monitoring of the Formation and Degradation of Polysulfide Ions in Alkaline Conditions* // Ind. Eng. Chem. Res. - 2006. - V.45. - p.7388-7392
113. J. Gun, A. Goifman, I. Shkrob, A. et al. *Formation of Polysulfides in an Oxygen Rich Freshwater Lake and Their Role in the Production of Volatile Sulfur Compounds in Aquatic Systems* // Environ. Sci. Technol. - 2000. - V.34. - p.4741-4746
114. F. Jellinek, *Sulfides*, Chap. 19 in G. Nickless (e d.), *Inorganic Sulfur Chemistry*, p. 669-747, Elsevier, Amsterdam, 1968. A comprehensive review with 631 references.
115. Vaughan D. J., Craig J. R. *Mineral Chemistry of Metal Sulphides. A comprehensive account of the structure bonding and properties of mineral sulfides*. Cambridge University Press, Cambridge. 1978, - 493 p.
116. Массалимов И.А. Докторская диссертация «*Процессы обработки материалов в дезинтеграторе и их использование для активации химических превращений*», 2009 г. - 281с.
117. Хусаинов А.Н., Чуйкин А.Е., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. *Регулирование размеров наночастиц серы, полученных из полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов*. // Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы химии. Теория и практика». Уфа, - 2010. - С.109.
118. Путилова И.Н. *Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии*. Москва – Ленинград. Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1952. - 292 с.
119. Massalimov I.A., Medvedev U.A., Zaynitdinova R.M., Mufazalova N.A., Mustafin A.G. *Assessment of antifungal activity of micronized and nanosized elemental sulfur*. J. Nanotechnology and Nanoscience. - 2012, - V.3. №1. - p.55-58.
120. Massalimov I.A., Zaynitdinova R.M., Khusainov A.N., Shaynurova A.R.,

Mustafm A.G. *Properties of mechanically activated and nanoscale sulfur* // Book of abstracts IV International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies», Novosibirsk 25.06.2013

121. Массалимов И.А., Давлетшин Р.Д., Гайфуллин Р.Р., Зайнитдинова Р.М., Мусавирова Л.Р. *Сравнение биологических свойств наночастиц серы с известными пестицидами* // Баш. хим. журнал - 2013. - Т.20. №3. - С.142-144.

122. Choudhury S.R., Ghosh M., Mandal A, Chakravorty D, et al. *Surface-modified sulphur nanoparticles: an effect antifungal agent against spergillus niger and Fusarium oxysporum*. Appl Microbiol Biotechnol. - 2011. -V.90. - p.733-743.

123. Chaudhuri R.G., Paria S. *Growth kinetics of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions*. J Colloid Interf Sci. - 2011. - V.354. - p.563-569.

124. Bala H., Fu W., Zhao J., et al. *Preparation of BaSO₄ nanoparticles with self-dispersing properties* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects - 2005. - V.252. №2-3. - p.129-134.

125. Bai Y., Wen-Jie Z. *Synthesis of S-doped ZnO by the interaction of sulfur with zinc salt in PEG200* // Journal of Alloys and Compounds, - 2015. - V.644. №25. - p.383–389

126. Qu G., J. Cheng, X Li, et al. *Graphene-Enveloped Poly(N-vinylcarbazole) / Sulfur Composites with Improved Performances for Lithium–Sulfur Batteries by A Simple Vibrating-Emulsification Method* // ACS Appl. Mater. Interfaces, - 2015. № 7 (30). p.16668–16675

127. Камышны А. *Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solutions at Different Temperatures by Rapid Single Phase Derivatization*. Geochim Cosmochim Acta. - 2009. - V.73. - p.6022–6028.

128. T. Schneider, A. Baldauf, L.A Ba. et al. *Selective Antimicrobial Activity Associated with Sulfur Nanoparticles*// Biomed. Nanotechnol. - 2011, -V.7. №3. - p.395-405

129. Valiulin S.V., Vosel S.V., Karasev V.V. et al. *Study of sulfur heterogeneous nucleation from supersaturated vapor on tungsten oxide and sodium chloride seed particles. Determination of contact angle of critical sulfur nuclei* // Colloid Journal, - 2014, - V.76. - №3. - p.271-284

130. Choudhury S.R., Ghosh M., Mandal A., et al. *Surface-modified sulfur nanoparticles: an effective antifungal agent against Aspergillus niger and Fusarium oxysporum* // Applied Microbiology and Biotechnology - 2011. - V.90. №2. - p.733-743

131. Wang D.W., Zeng Q., Zhou G., Yin L., Li F. *Carbon–sulfur composites for Li–S batteries: status and prospects* // J. Mater. Chem. A, - 2013. - №1. - p.9382-9394

132. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г., и др. *Долговременная защита строительных материалов наноразмерными минеральными покрытиями на основе серы.* // Сборник материалов 3-й ежегодной научно-практической конференции Нанотехнологического общества России «Выход российских нанотех-

нологий на мировой рынок: опыт успеха и сотрудничества, проблемы и перспективы». Санкт Петербург, - 2011. - С.88-89.

133. Хусаинов А.Н., Чуйкин А.Е., Шангареева А.Р. и др. *Исследование дисперсии наночастиц серы, полученных из водного раствора полисульфида калия.* // Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья». Уфа, - 2011. - С.333-336.

134. Хусаинов А.Н., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. *Получение наночастиц серы в органических средах.* // Материалы международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», Уфа, - 2009. - Т.1. - С.265-267.

135. Галиахметов Р.Н., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. *Способ защиты древесины.* Патент России №2481944 от 17.10.2011.

136. La Mer V. K.; Kenyon, A.S. (1947) *Kinetics of the mono dispersed sulfur solution from thiosulphate and acid.* J. Colloidal Sci. - V.2, - p.257-264.

137. La Mer V.K. *Nucleation in phase transitions* // Ind. And Eng. Chem. - 1952. - V.44. - p.1270-1277.

138. Логанина В.И., Орендлихер Л.П. *Стойкость защитно-декоративных покрытий наружных стен зданий.* М.: Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2000. - 104 с.

139. Лившиц, М.А. Пшиялковский Б.Н. *Лакокрасочные материалы.* Справочное пособие, М.: Химия, 1982. - 359с.

140. Рейбман А.И. *Защитные лакокрасочные покрытия.* Л.: Химия, 1982. - 320с.

141. Баженов Ю.М. *Бетонополимеры* / М.: Стройиздат, 1983. – 472 с.

142. Покровский Н.С. *Пропиточная гидроизоляция бетона.* – М.: Энергия, – 1964. –112 с.

143. Алентьев А.А., Клетченков И.И., Пашенко А.А. *Кремний органические гидрофобизаторы.* Киев : Гостехиздат УССР, 1962. - 111 с.

144. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. *Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение.* Пер. с англ. Под ред Ратинова В.Б. – М.: Стройиздат, 1986. - 278 с.

145. Патуроев В.В., Волгушев А.Н. *Основные характеристики бетонов, пропитанных серой* / М.: ЦИНИС Госстрой СССР. 1976. - 15 с.

146. Массалимов И.А., Волгушев А.Н., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. *Пропиточная композиция «Аквастат» для долговременной защиты строительных материалов* // Строительство: новые технологии - новое оборудование и новые материалы. - 2010. - №4. - С.36-39.

147. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Чуйкин А.Е. и др. *Долговременная защита строительных материалов покрытиями на основе наноразмерной серы* // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. - 2010. - №1. - С.45-58.

148. Чуйкин А.Е., Сафина О.М., Мансуров Т.В., Старцева Л.В., Массалимов И.А. *Опыт производства и использования мелкоштучных дорожных вибропресованных бетонных изделий* // Строительные материалы. - 2003. - №10. - С.28-29.

149. Мусавиров Р.С., Массалимов И.А., Бабков В.В. и др. *Пропиточные гидрофобизирующие композиции на основе водорастворимой серы* // Строительные материалы. - 2003. - №10. - С.25-27.

150. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Волгушев А.Н., Массалимов Б.И., Хусаинов А.Н. *Упрочнение и увеличение водонепроницаемости бетона покрытиями на основе наноразмерной серы.* // Нанотехнологии в строительстве научный Интернет-журнал. -2010. - №2(6). - С.54-61.

151. Массалимов И.А., Волгушев А.Н., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. *Пропиточная композиция Аквастат для долговременной защиты строительных материалов.* // Строительство: новые технологии — новое оборудование. - 2010. - №4. - С.32-39.

152. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Волгушев А.Н., Массалимов Б.И., Хусаинов А.Н. *Эффективный и долговечный способ защиты строительных материалов от атмосферных и химических воздействий с применением пропитки «Аквастат».* // Строительство: новые технологии — новое оборудование. - 2010. - №7. - С.31-34.

153. Янахметов М.Р., Чуйкин А.Е. *Применение серосодержащих растворов для гидрофобизации бетона* // Сборник материалов конференции. 65-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. Уфа: РИЦ УГНТУ, - 2014. - С.279.

154. Массалимов И.А., Бабков В.В., Мустафин А.Г. *Способ обработки строительных материалов.* Патент РФ № 2416589, 2009, Выдан 20.04.2011.

155. Массалимов И.А., Корнилов В.М., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. *Защита строительных материалов наноразмерными серосодержащими покрытиями* // Тез. докл. конф. «Нанотехнологии – производству -2008». – Фрязино. – С.221–222.

156. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н., Янахметов М.Р. *Проникающая гидроизоляция конструкций зданий наноразмерными покрытиями на основе серы.* Международная научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии (XX научные чтения)» 11 – 12 октября Белгород – 2011. - Т.1 - С.212-217