ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЫ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

© А. А. Мухамедзянова^{1*}, Б. С. Ахметшин¹, И. А. Массалимов¹,
А. Г. Мустафин¹, И. Ф. Хисматуллин², А. Д. Ханова¹

¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

²ООО «Газпром нефтехим Салават»
Россия, Республика Башкортостан, 453256 г. Салават, ул. Молодогвардейцев, 30.

Тел.: +7 (987) 257 48 00.

*Email: alf6058@yandex.ru

Наночастицы серы используют при получении композиционных материалов, в строительстве, сельском хозяйстве, и разработка эффективных способов их выделения является актуальной практической задачей. Представлены результаты изучения процесса получения наночастиц серы осаждением неорганическими и органическими кислотами из водного раствора полисульфида кальция на основе комовой серы ОАО «Газпром нефтехим Салават». Установлено влияние природы и концентрации кислот-осадителей на размер наночастиц серы. Определены оптимальные условия образования наноразмерной серы.

Ключевые слова: элементная сера, осаждение кислотами, полисульфид кальция, наночастицы, дисперсии.

В настоящее время элементная сера входит в пятерку наиболее востребованных промышленных производством химических реагентов. Однако, производство серы значительно превышает ее потребление. Это обусловлено производством попутной (регенеративной) серы при переработке постоянно возрастающих объемов углеводородного сырья и более глубокой очисткой продуктов нефтепереработки, отходящих и дымовых газов коксохимических, металлургических и энергетических производств и стабилизации и снижении спроса благодаря внедрению новых технологий на основные виды серной продукции. Наиболее перспективными направлениями использования серы являются разработка новых, наукоемких серосодержащих материалов, цена которых заметно превышает цену самой серы как сырья, и расширение использования серы в нетрадиционных материало-емких сферах [1].

В последнее время в качестве потенциальных источников наночастиц серы рассматривают многосернистые неорганические соединения – полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов [2]. Применение полисульфидов в строительстве связано с образованием на поверхности субстрата пленки-покрытия из наноразмерной серы [3–4]. Кроме того, биологические свойства серы позволяют использовать ее в качестве удобрения наряду с традиционными азотными, калийными и фосфорными, частицы серы в наноразмерном диапазоне применяются как средство защиты растений, удобрений и стимуляторов роста побегов и корней [5–6]. Известны работы, посвященные методам синтеза наночастиц [7–8]. Изучение особенностей формирования наночастиц серы представляется актуальным

особенно в связи с разработкой антимикробных свойств наночастиц серы [9–10]. В данной работе представлены результаты изучения процесса получения наночастиц серы осаждением органическими кислотами из водного раствора полисульфида кальция. В качестве осадителей использовали акриловую, бутановую, муравьиную, и пропионовую кислоты (табл. 1).

Для получения наночастиц серы использовали комовую серу, продукт сероочистки нефти с ООО «Газпром нефтехим Салават» плотностью 2.07 г/см³. Комовая сера представляет собой куски серы различных размеров и является первичной формой, удобной для хранения и дальнейшей переработки. Серу измельчали в центробежной мельнице Alpine Z-160 до высокой степени дисперсности. Для получения полисульфида кальция тонко помолотую серу смешивали с гидроксидом кальция в водной среде при 100°C и атмосферном давлении. Реакцию получения полисульфида кальция

проводили в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. В результате реакции получали прозрачный водный раствор полисульфида кальция вишневого цвета с плотностью раствора $\rho = 1.275 \text{ г/см}^3$ (качество продукта определяли по плотности, измеряемой с помощью ареометра). Для получения наночастиц серы по методике [5] в полученный раствор полисульфида кальция добавляли кислоты различной природы и концентрации. В колбу объемом 200 мл наливали 50 мл 10%-ного полисульфида кальция, затем в делительную воронку объемом 150 мл наливали 100 мл 5-, 10-, 15-, 20- и 30%-ой органической кислоты.

Раствор кислоты добавляли по каплям к раствору полисульфида кальция при комнатной температуре и постоянном перемешивании на магнитной мешалке до pH = 7. Например, в случае использования акриловой кислоты уравнение имеет вид:

При добавлении кислот наблюдали выделение аморфной серы в результате разложения полисульфида кальция, раствор становился непрозрачным. Наряду с частицами серы в растворе образуются и соответствующие соли кальция, которые удаляли с фильтра промыванием дистиллированной водой, высокодисперсная сера при этом оставалась на фильтре. Осадок серы промывали дистиллированной водой и высушивали в печи.

После полного высушивания порошка наносеры измеряли размер частиц с помощью лазерного анализатора Shimadzu SALD-7101. Данный прибор обеспечивает минимальное время анализа, высокую точность измерений, позволяет определять размеры частиц в диапазоне от 10 нм до 300 мкм и проводить совершенную обработку результатов измерений. Так как сера гидрофобна, не смачивается водой и при введении ее в кювету анализатора, заполненную водой плавает на поверхности (это не

позволяет проводить измерения), то для равномерного распределения наночастиц серы в воде по объему кюветы порошок серы предварительно смачивали изопропиловым спиртом. Смоченную спиртом серу постепенно добавляли в кювету объемом 23 мл, заполненную дистиллированной водой, полученную дисперсию перемешивали в кювете и проводили измерение размеров частиц.

Размеры и форма частиц измеряли на зондовом микроскопе Solver PRO-M, а рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Результаты изучения влияния природы и концентрации кислот-осадителей на процесс агломерации наночастиц серы, выделенной из раствора полисульфида кальция, представлены на *рис. 1–3*.

Исследована динамика изменения размеров частиц серы, полученных при осаждении органическими кислотами. Для пропионовой, акриловой, бутановой кислот установлены общие закономерности осаждения серы из раствора полисульфида кальция: сразу после образования частиц серы формируются дисперсные частицы, которые в дальнейшем укрупняются. На *рис. 1* и *2* приведены интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для частиц, осажденных с помощью акриловой и пропионовой кислот.

Таблица 1

Кислоты, используемые для осаждения наносеры из водных растворов полисульфида кальция

Кислоты	Плотность, г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C
Муравьиная HCOOH	0.906	84.40	100.8
Акриловая CH ₂ =CH-COOH	1.051	13.00	141.0
Бутановая C ₃ H ₇ COOH	0.956	-5.00	163.0
Пропионовая CH ₃ CH ₂ COOH	0.990	21.00°C	141.0

Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц серы, полученных при смешивании водного раствора полисульфида кальция с акриловой кислотой сразу после образования частиц (кривая ●) и после первого укрупнения (кривая ○).

Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц серы, полученных из полисульфида кальция путем смешивания с пропионовой кислотой, наблюдаемые сразу после образования частиц (кривая $\circ$), после первого укрупнения (кривая $\bullet$).

Рис.3. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц серы, полученные из полисульфида кальция путем смешивания с бутановой кислотой, наблюдаемые сразу после образования частиц (кривая $\circ$), после первого укрупнения (кривая $\bullet$).

На начальном этапе при смешивании маточных растворов полисульфидов с данными кислотами образуются первичные частицы серы со средними размерами от 50 нм до 3.0 мкм. Частицы со временем укрупняются, и кривая распределения перемещается в микронный диапазон с 30 мкм до 150 мкм. Если для измерения радиуса частиц в кю-

вете вместо воды использовать 5–10%-ный водный раствор спирта, то распределение частиц по размерам не изменяется, увеличение радиуса частиц серы не происходит. Также установлено, что, при концентрации кислот менее 5% образующиеся частицы серы имеют радиус в указанном выше диапазоне, при использовании кислот с более высокой

концентрацией частицы получают крупными (более 2 мкм) сразу на этапе формирования.

При использовании бутановой кислоты (рис. 3) ситуация несколько иная. На этапе образования частиц формируются частицы от 10 нм до 1 мкм, причем число наночастиц серы в данном случае достигает 35%, от общего числа частиц.

Если выделить частицы серы из раствора полисульфида кальция с помощью органических кислот, промыть дистиллированной воды, высушить и измерить их размеры, то идет формирование частиц с размерами в диапазоне от 40 мкм до 150 мкм. Распределения частиц по размерам практически идентичны (рис.4). Таким образом, экспериментально показано, что размеры частиц серы зависят от способа получения.

В работе [2] установлено, что осаждением серы растворами лимонной и муравьиной кислот можно получить наночастицы серы со средними размерами от 20 нм до 50 мкм, а при использовании других кислот образуются более крупные частицы. В нашем случае с помощью акриловой и пропионовой кислот удалось получить высокодисперсные частицы серы в диапазоне от 50 нм до 2.0 мкм, а в случае с бутановой кислотой удалось получить распределение, содержащее 35% частиц в нанодиапазоне.

На рис. 5 приведена эволюция кривых распределения частиц серы, полученных в результате смешивания муравьиной кислоты с полисульфидом кальция и одновременного измерения размеров частиц. В этом случае экспериментально установлена возможность выделения дисперсных частицы серы со средними размерами 20 нм из водных рас-

творов полисульфидов и последующего их нанесения на подложки различной химической природы. Обнаружено, что размеры частиц серы можно регулировать не только изменением концентрации кислотных растворов, но также введением ПАВ или изопропилового спирта. Использование в работе муравьиной кислоты с концентрацией менее 5% приводило к эволюции размеров частиц (рис. 5), применение кислоты более высокой концентрации приводило к быстрому росту размеров частиц. Кроме того, введение в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) в виде 0.5% раствора неонала позволяет получать устойчивые в течение 5–6 ч. наночастицы со средним размером 20 нм (кривая 1 на рис. 5). Если же в раствор ввести 5% изопропилового спирта, то размер частиц стабилизируется в субмикронном диапазоне (кривая 2 на рис. 5). Впоследствии частицы через 5–6 ч частицы серы укрупняются и переходят в микронный диапазон от 30 мкм до 200 мкм (кривая 3 на рис. 5).

Дифракционный рентгеноскопический анализ порошков серы показал присутствие в нем орторомбической модификации (рис. 6), свойственной макрочастицам серы. По данным зондовой микроскопии частицы серы, полученные смешением полисульфида кальция с бутановой кислотой (рис. 7), имеют сферическую форму.

Таким образом, результаты работы согласуются с результатами работы [2; 12], согласно которым возможно образование высокодисперсных, в том числе и наночастиц серы, в реакциях (1–2) полисульфида кальция с разбавленными растворами органических кислот. Аналогично влияние на размер наночастиц серы ПАВ и изопропилового спирта.

Рис.4. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц серы, полученные из полисульфида кальция путем смешивания с пропионовой (●), акриловой(○) и бутановой(△) кислотой.

Рис.5. Интегральные и дифференциальные распределения частиц серы, полученные из полисульфида кальция в зависимости от времени:
 ○ – кривая 1, средний размер частиц 20 нм; ● – кривая 2, средний размер частиц 300 нм; Δ – кривая 3, распределение частиц по размерам лежит в интервале от 5 мкм до 50 мкм.

Рис.5. Дифрактограмма наночастиц серы.

Рис. 6. Изображение наночастиц серы, полученное с помощью зондового микроскопа Solver PRO-M.

Выводы

1. Экспериментально показана возможность получения высокодисперсных частиц серы при капельном введении в раствор полисульфида кальция органических кислот концентрацией не более 5% при комнатной температуре.

2. Установлено, что размеры частиц серы зависят от природы органической кислоты и способа выделения.

Радиус частиц возрастает с числом атомов углерода в органической кислоте, использованной для осаждения серы. При использовании муравьиной кислоты формируются наночастицы размером 20 нм, устойчивые при добавлении 0.5% ПАВ в течение 5–6 ч., при добавлении 5% изопропилового спирта размер частиц стабилизируется в субмикронном диапазоне меньше 150 нм.

При смешивании водных растворов полисульфидов с муравьиной, пропионовой и акриловой кислотами на начальном этапе образуются частицы серы со средними размерами от 50 нм до 3.0 мкм, при стоянии частицы укрупняются и принимают размеры от 30 мкм до 150 мкм. При использовании 5–10%-ного водного раствора спирта в кювете-анализатора вместо воды распределение частиц по размерам не изменяется, и увеличение радиуса частиц серы не происходит.

3. Частицы серы, выделенные из водных растворов полисульфида кальция органическими кислотами, при кристаллизации образуют орторомбическую модификацию и имеют сферическую форму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сангалов Ю. А., Карчевский С. Г., Теляшев Р. Г. Элементарная сера. Состояние проблемы и направления развития. Сера, высокосернистые соединения и композиции на их основе. Уфа: изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. 136 с.
2. Массалимов И. А., Хусаинов А. Н., Зайнитдинова Р. М., Мусавирова Л. Р., Зарипова Л. Р., Мустафин А. Г. Хими-

- ческое осаждение наночастиц серы. Журнал прикладной химии, 2014, Т. 87. №6. С. 705–713.
3. Массалимов И. А., Янахметов М. Р., Чуйкин А. Е., Массалимов Б. И., Уракаев Ф. Х., Уралбеков Б. М., Буркитбаев М. М. Гидрофобизация плотного и мелкозернистого бетона полисульфидными растворами. Нанотехнологии в строительстве. 2017. Т. 8, № 5. С. 85–99.
4. Чуйкин А. Е., Бабков В. В., Массалимов И. А. Модифицирование цементного бетона пропиточными серосодержащими растворами. Журнал «Строительные материалы», 2016, №10, С. 72–75.
5. Федяев В. В., Фархутдинов Р. Г., Массалимов И. А., Цветков В. О., Ишмухаметов А. А., Ярмухаметова И. А., Латыпов Р. Н., Ямалеева А. А. Влияние полисульфида кальция на морфометрические и физиолого-биохимические процессы растений пшеницы. Известия вузов: прикладная химия и биотехнология. Т. 8. №2. 2018. С. 55–62.
6. Шарафутдинова Л. А., Юсупов А. Р., Массалимов И. А., Хисматуллина З. Р., Башкатов С. А. Оценка эмбриотоксического влияния нано- и микродисперсной серы. Доклады Башкирского университета. 2016. Т. 1. №4. С. 698–794.
7. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkitbayev M., Uralbekov B. Antifungal activity of inorganic micro-and nanoparticles against pathogenic Fungi compared with some traditional organic drugs // American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences. 2016. Vol. 16. Iss. 4. P. 652–662.
8. Mojtaba Shamsipur, Seied Mahdi Pourmortazavi, Mahmoud Roushani, Iraj Kohsari, Seiedeh Somayyeh Hajimirsadeghi. Novel approach for electrochemical preparation of sulfur Nanoparticles. Microchim Acta (2011). 173:445–451. DOI 10.1007/s00604-011-0581-8
9. Mohammed Suleiman, Anas Al Ali, Ayman Hussein, Belkheir Hammouti, Taibi B. Hadda, Ismail Warad. Sulfur Nanoparticles: Synthesis, Characterizations and their Applications. J. Mater. Environ. Sci. 5(6). (2013). С. 1029–1033.
10. Akl M. Awwad, Nida M. Salem, Amany O. Abdeen. Phytochemical and Spectral Studies of Synthesis Sulfur Nanoparticles Using Sophora japonica Pods Extract. Journal: Journal of Advances in Chemistry, 2015. Vol. 11. No. 3, P. 3427–3432.
11. Faten Z, Mustafa H. and Muayad Ald. Synthesis of Nano Sulfur Particles and their Antitumor Activity J. Microb Biochem Technol, 2018. Vol 10. №3. Pp. 59–69.
12. Массалимов И. А., Берестова Т. В., Ахметшин Б. С., Садиков Э. И., Мустафин А. Г. Получение наночастиц серы в реакции тиосульфата натрия с одно- и двух основными кислотами в области низких концентраций и изучение их антифунгальной активности. Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54. №5. С. 74–81.

Поступила в редакцию 08.11.2019 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.16

SPECIFICITY OF ISOLATION OF SULFUR NANOPARTICLES FROM AQUEOUS SOLUTION OF CALCIUM POLYSULFIDE BY PRECIPITATING WITH THE USE OF ORGANIC ACIDS**© A. A. Mukhamedzyanova^{1*}, B. S. Akhmetshin¹, I. A. Massalimov¹,
A. G. Mustafin¹, I. F. Khismatullin², A. D. Khanova¹**¹*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*²*Gazprom Neftekhim Salavat
30 Molodogvardeitsev Street, 453256 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (987) 257 48 00.

*Email: alf6058@yandex.ru

Sulfur nanoparticles are used in the preparation of composite materials, in construction, agriculture, and the development of effective methods of their isolation is an urgent practical task. The results of the study of the process of obtaining sulfur nanoparticles by precipitating with application of inorganic and organic acids from an aqueous solution of calcium polysulfide based on lump sulfur of JSC "Gazprom Neftekhim Salavat" are presented. The influence of the nature and concentration of acid precipitators on the size of sulfur nanoparticles was established. Optimal conditions for the formation of nanoscale sulfur were determined.

Keywords: elemental sulfur, acid precipitation, calcium polysulfide, nanoparticles, dispersions.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Sangalov Yu. A., Karchevskii S. G., Telyashev R. G. Elementnaya sera. Sostoyanie problemy i napravleniya razvitiya. Sera, vysokosernistye soedineniya i kompozitsii na ikh osnove [Elemental sulfur. State of the problem and direction of development. Sulfur, high-sulfur compounds and compositions based on them]. Ufa: izd-vo GUP INKhP RB, 2010.
2. Massalimov I. A., Khusainov A. N., Zainitdinova R. M., Musavirova L. R., Zaripova L. R., Mustafin A. G. Khimicheskoe osazhdenie nanochastits sery. Zhurnal prikladnoi khimii, 2014, T. 87, No. 6. Pp. 705–713.
3. Massalimov I. A., Yanakhmetov M. R., Chuikin A. E., Massalimov B. I., Urakaev F. Kh., Uralbekov B. M., Burkitbaev M. M. Gidrofobizatsiya plotnogo i melkozernistogo betonov polisulfidnymi rastvorami. Nanotekhnologii v stroitel'stve. 2017. Vol. 8, No 5. Pp. 85–99.
4. Chuikin A. E., Babkov V. V., Massalimov I. A. Modifitsirovanie tsementnogo betona propitochnymi serosoderzhashchimi rastvorami. Zhurnal «Stroitel'nye materialy», 2016, No. 10, Pp. 72–75.
5. Fedyaev V. V., Farkhutdinov R. G., Massalimov I. A., Tsvetkov V. O., Ishmukhametov A. A., Yarmukhametova I. A., Latypov R. N., Yamaleeva A. A. Vliyanie polisulfida kal'tsiya na morfometricheskie i fiziologo-biokhimicheskie protsessy rastenii pshenitsy. Izvestiya vuzov: prikladnaya khimiya i biotekhnologiya. Vol. 8, No. 2. 2018. Pp. 55–62.
6. Sharafutdinova L. A., Yusupov A. R., Massalimov I. A., Khismatullina Z. R., Bashkatov S. A. Otsenka embriotoksicheskogo vliyaniya nano- i mikrodispersnoi sery. Doklady Bashkirskogo universiteta. 2016. Vol. 1. No. 4. Pp. 698–794.
7. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkitbayev M., Uralbekov B. American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences. 2016. Vol. 16. Iss. 4. Pp. 652–662.
8. Mojtaba Shamsipur, Seied Mahdi Pourmortazavi, Mahmoud Roushani, Iraj Kohsari, Seiedeh Somayyeh Hajimirsadeghi. Novel approach for electrochemical preparation of sulfur Nanoparticles. Microchim Acta (2011). 173:445–451. DOI 10.1007/s00604-011-0581-8
9. Mohammed Suleiman, Anas Al Ali, Ayman Hussein, Belkheir Hammouti, Taibi B. Hadda, Ismail Warad. Sulfur Nanoparticles: Synthesis, Characterizations and their Applications. J. Mater. Environ. Sci. 5(6). (2013). Pp. 1029–1033.
10. Akl M. Awwad, Nida M. Salem, Amany O. Abdeen. Phytochemical and Spectral Studies of Synthesis Sulfur Nanoparticles Using Sophora japonica Pods Extract. Journal: Journal of Advances in Chemistry, 2015. Vol. 11. No. 3, Pp. 3427–3432.
11. Faten Z, Mustafa H. and Muayad Ald. Synthesis of Nano Sulfur Particles and their Antitumor Activity J. Microb Biochem Technol, 2018. Vol 10. No. 3. Pp. 59–69.
12. Massalimov I. A., Berestova T. V., Akhmetshin B. S., Sadikov E. I., Mustafin A. G. Poluchenie nanochastits sery v reaktsii tiosulfata natriya s odno- i dvukh osnovnymi kislotami v oblasti nizkikh kontsentratsii i izuchenie ikh antifungal'noi aktivnosti. Butlerovskie soobshcheniya. 2018. Vol. 54. No. 5. Pp. 74–81.

Received 08.11.2019.