

Торайғыровтың Батырбек Ахметұлы дүниеге келген жылы жазылған, халқының сауатын ашып, ағартуды көздеген өлеңінің алғашқы екі жолы: "Ел үшін еңбек етсең, халқың сүймек" деп тасқа кашалып жазылған ұлағатты ойды көріп, мерейіміз өсіп қалатын болады. Бүкіл саналы ғұмырын жастардың болашағына арнап, саналы өмірге жол сілтеп, химия сияқты ғажап ғылымның бейорганикалық химия деп аталатын саласында өшпестей із қалдырған ерен тұлғаның кейінгіге қалдырған мұрасы бүгінгі тәуелсіз Қазақстан жастарын жаңарған Отанының гүлденуіне өз үлестерін қосуға шақырып тұрғандай күй кешіп, Ұлы Ұстаздың рухына бас иеміз.

УДК 541.16

## ПОЛИСУЛЬФИД КАЛЬЦИЯ – МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ПРОДУКТ

Г.В. Абрамова, М.М. Буркитбаев, И.И. Сафарғалиев

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан,  
abramova\_1954@mail.ru

*Рассмотрен усовершенствованный способ получения полисульфида кальция, влияние различных факторов на степень полисульфидности продукта, а также возможные направления его применения в качестве многофункционального соединения*

Сера является важным и крупнотоннажным видом химического сырья. В настоящее время ее производство в РК значительно превышает потребление. Это обусловлено производством попутной (регенеративной) серы при переработке постоянно возрастающих объемов серосодержащего углеводородного сырья (газ, нефть) и более глубокой очисткой от серы продуктов нефтепереработки, отходящих и дымовых газов коксохимических, металлургических и энергетических производств, что продиктовано ужесточением требований к защите окружающей среде. Так, только на предприятиях «Тенгизшевройла» в настоящее время скопилось до 10 млн. тонн серы.

Весьма актуальным в настоящее время является практическое получение материалов широкого назначения на основе переработки природной серы и серосодержащих отходов РК. И наиболее перспективными в этом плане являются новые наукоемкие серосодержащие материалы, цена которых заметно превышает цену самой серы как сырья, и расширяют использование серы в нетрадиционных материалоемких сферах (материаловедческая направленность использования серы).

Ценные специфические свойства серы - гидрофобность, бактерицидные и связующие свойства, низкая токсичность, хемостойкость в кислых средах - создают неплохие предпосылки для решения вышеуказанной проблемы. Однако существуют и ограничения, связанные с хрупкостью серы, плохой совместимостью с различными партнерами, трудной растворимостью, специфическим запахом и др.

И перспективным направлением является получение полисульфидов. Именно полисульфиды, содержащие три и более цепочечных атомов серы, являются наиболее предпочтительными партнерами серы в плане совместимости с нею. Этому способствуют прежде всего близость энергии связи -S-S- и взаимная растворимость.

Полисульфид кальция в настоящее время широко известен в качестве препарата «известково-серный отвар» и применяется для защиты лесных и сельскохозяйственных растений от грибковых заболеваний и насекомых-вредителей. А получают его взаимодействием серы с известью в воде при 100° С. В результате реакции образуются преимущественно полисульфиды кальция (64-67%) и побочные продукты – тиосульфат кальция (23-38%), карбонат кальция (0.3-1.1%), и остается 5-11% непрореагировавшей серы. Этот препаративный способ имеет существенные недостатки: длительность процесса, жесткие условия реакции, большое образование побочных продуктов, выделение сероводорода в процессе применения, что является факторами, существенно ограничивающими его применение.

Нами предлагается способ получения концентрированных растворов мономерного полисульфида кальция ( $CaS_n$ ) на основе серы, извести и сероводорода (может быть использован и газ, образующийся в качестве отхода различных химических производств). **Предлагаемый метод синтеза  $CaS_n$  позволяет утилизировать техногенные серу и сероводород (при необходимости).**

В работе использованы промышленные сера, оксид кальция, сульфид железа (II) и соляная кислота. Сероводород получен реакцией обмена. Степень полисульфидности определена

иодометрическим методом. Методы исследования: рентгенофазовый и энергодисперсионный анализы, электронная микроскопия.

Установлено, что увеличение поверхности порошка серы в 40 раз позволяет повысить растворимость серы в среде и, соответственно, сократить время ее растворения в щелочном растворе. Ввод газообразного сероводорода в массу, содержащую гашеный оксид кальция и измельченную серу, обеспечивает достаточно легкий синтез  $\text{CaS}_n$  с высоким выходом; при этом снижается температура реакции, повышается селективность и сокращается продолжительность реакции (70-90 мин.).

Результаты проведенного исследования влияния соотношения компонентов и температуры на степень полисульфидности и выход продукта представлены в таблице 1, из которой следуют, что в данных условиях получены довольно высокие концентрации водных растворов полисульфида кальция.

Таблица 1 - Условия получения и состав полисульфида кальция

| № | Соотношение $\text{CaO} : \text{S} : \text{H}_2\text{O}$ : изб. $\text{H}_2\text{S}$ (в молях) | Температура процесса, °С | Плотность г/мл | Концентрация раствора $\text{CaS}_n$ ( % масс.) | экспер. значение n в $\text{CaS}_n$ |
|---|--|--------------------------|----------------|---|-------------------------------------|
| 1 | 1,0:3,0:15,4: изб. $\text{H}_2\text{S}$  | 75                       | 1.34           | 29,1  | 4,0                                 |
| 2 | 1,0:3,0:15,4: изб. $\text{H}_2\text{S}$  | 75                       | 1.08           | 30,5  | 3,0                                 |
| 3 | 1,0:3,0:16,8: изб. $\text{H}_2\text{S}$  | 85                       | 1.67           | 32,0  | 5,0                                 |
| 4 | 1,0:3,0:6,6: изб. $\text{H}_2\text{S}$   | 65                       | 1.20           | 31,5  | 3,5                                 |

Содержание полисульфида в продукте близко к 100%. Побочные продукты практически отсутствуют.

В результате кристаллизации из раствора в вакуум-эксикаторе получены игловидные кристаллы желто-оранжевого цвета. Результаты рентгенофазового и энергодисперсионного анализов выявили, что структура этого вещества соответствует структуре минерала *bazhenovite* (Calcium sulfide sulfate hydroxide hydrate) /1-2/.

Исследования показали, что полисульфид кальция является продуктом многофункционального назначения, например, его можно использовать в качестве удобного источника высокодисперсной серы (нано): при взаимодействии раствора полисульфида кальция с раствором соляной кислоты выделяется сера в аморфном состоянии /3/. Поэтому полученный продукт – полисульфид кальция – можно использовать в сельском хозяйстве, в качестве источника высокодисперсной серы.

Можно предложить его использование в сельском хозяйстве для обработки широко используемых органических и минеральных удобрений (карбамид и др.) для регулирования скорости высвобождения удобрения, что предотвращает его потери из-за быстрого растворения в почве и приводит к экономии средств. Одновременно в почву вводится и сера - положительный момент, имея в виду общее истощение питательной серы в почве Казахстана из-за интенсивного земледелия.

Водный раствор полисульфида кальция можно успешно использовать в сельскохозяйственной практике также в качестве средства защиты лесных и сельскохозяйственных растений от грибковых заболеваний и насекомых-вредителей, а также для получения некоторых лекарственных препаратов (в отличие от известного под названием "известково-серный отвар" препарата он свободен от присущих тому недостатков).

Исследования показали, что растворы полисульфида кальция можно успешно использовать также для модификации свойств пористых материалов. Нами установлено, что применение полисульфида кальция в качестве добавки к портланд-цементу М-400 уменьшает водопоглощение в 2 раза и положительно влияет на характеристики цементного камня. Так, добавка 1,1-1,3 масс. % полисульфида кальция увеличивает прочность цементного камня на третьи сутки до 13 МПа, что значительно выше прочности цементного камня без добавки, составляющей 3 МПа (рис. 1).

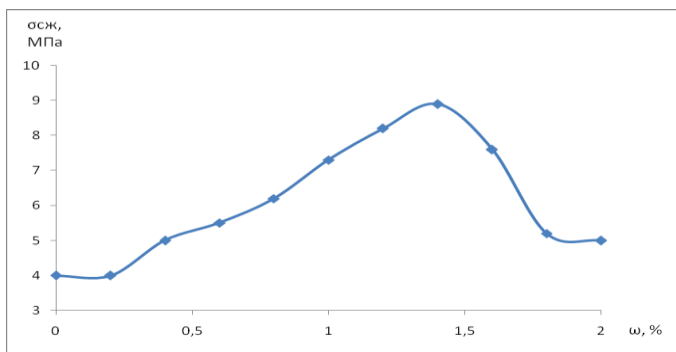


Рис. 1- Зависимость прочности цемента М-400 от концентрации добавляемого полисульфида кальция

Из рис. 1 четко видно, что цемент набирает прочность до определенного пика, после которого наблюдается снижение прочности цементного камня. Согласно данному графику пик прочности приходится на значение, равное 1–1.2% (масс.) содержания полисульфида кальция.

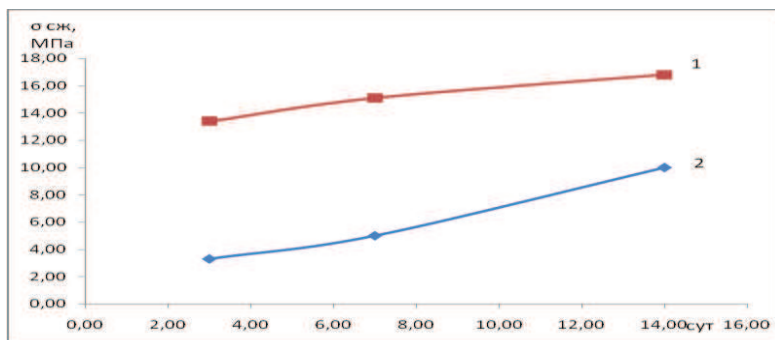


Рис. 2 - Зависимость прочности цементных камней, затворенных на воде и полисульфиде кальция, от возраста цементного камня

На рис. 2 красной линией обозначены значения прочности цемента с добавкой полисульфида кальция, а синей линией – значения прочности цемента без добавок.

Как видно, цементный камень с добавкой полисульфида уже на третьи сутки набирает прочность большую, чем цементный камень без добавки полисульфида.

Таким образом, создаются вполне реальные возможности перехода от исходного сырья – природной и техногенной серы - к конечным продуктам - специальным материалам широкого назначения.

### Литература

- /1/ Доскалиева Н.М., Абрамова Г.В. Способ получения полисульфида кальция. Молодежь и наука: реальность и будущее: Материалы III Международной научно-практической конференции / Редкол.: В.А. Кузьмищев, О.А. Мазур, Т.Н. Рябченко, А.А. Шатохин: в 6 томах. – Невинномысск: НИЭУП, 2010. – С. 112-114.
- /2/ Доскалиева Н.М., Абрамова Г.В. Новый способ получения полисульфида кальция / Тезисы докладов. Международная конференция студентов и молодых ученых «Мир науки» под девизом: «Интеллектуальный прорыв: молодежь, наука и инновация», Алматы, 19-22 апреля 2010 г. – С. 192.
- /3/ Абрамова Г.В., Доскалиева Н.М. Источник высокодисперсной серы // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – 2010. - №3 (59). – С. 396-398.

### КАЛЬЦИЙ ПОЛИСУЛЬФИДИ - КӨП ФУНКЦИОНАЛДЫ ӨНІМ

**Г.В. Абрамова, М.М. Бүркітбаев, И.И. Сафарғалиев**

*Полисульфид өнімдері мен оның концентраттарына және дәрежелеріне әр түрлі факторлардың әсер етуі, сондай - ақ көпфункционалды байланыстың сапасы мен қолданылуына бағытталған кальций полисульфидін алудың жаңа әдіс-тәсілдері қарастырылған*

### POLYSULFIDE CALCIUM AS MULTYFUNCTIONAL PRODUCT

**G.V. Abramova, M.M. Burkitbayev, I.I. Safargaliev**

*A modified method of producing of polysulfide calcium, the influence of various factors on the degree of polysulfide of product, as well as possible directions for its use as a multifunctional compound were considered*