

УД К 66.081.4

Знак З. О., Яворський В. Т., Курилець О. Г.

КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ХЕМОСОРБЦІЇ СІРКИ (IV) ОКСИДУ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

Наведено результати дослідження взаємодії SO_2 із водним розчином натрію тіосульфату, визначено головні кінетичні параметри цього процесу. Запропоновано ймовірний механізм такої взаємодії, згідно з яким утворення елементарної сірки відбувається через стадію утворення політіонат-йонів.

Вступ і постановка задачі

На кафедрі ХТНР НУ «Львівська політехніка» розроблено новий метод одержання полімерної сірки [1–3], яка є ефективним вулканізатором каучукових композицій [4], і дедалі ширше застосовується у будівельній промисловості [5]. Полімерній сірці притаманна доволі висока радіаційна стійкість [6], у зв'язку з чим перспективним є її використання в технологіях протирадіаційного захисту. Метод полягає в розкладанні натрію тіосульфату концентрованими сильними мінеральними кислотами за присутності поверхнево активних речовин [7]. Як вихідну сировину запропоновано використовувати розчини натрію тіосульфату, які утворюються як відходи технологічних процесів очищення технологічних

газів, наприклад коксового від сірководню [8]. На теперішній час ці розчини не утилізуються, а їх обсяги постійно зростають, що створює серйозну загрозу для довкілля, зокрема екосистем природних водойм.

Однак при використанні хлоридної або сульфатної кислот як один із продуктів розкладання $Na_2S_2O_3$ утворюється SO_2 . При цьому з реакційної системи виводиться половина тіосульфатної сірки та втрачається кислотний агент, бо SO_2 на-

лежить до кислотоутворюючих оксидів. Для повернення SO_2 до сфери реакції з метою збільшення інтегрального виходу сірки та зменшення витрат кислот процес розкладання розчину натрію тіосульфату можна здійснювати в закритій системі. Однак такий спосіб реалізації цього процесу є доцільним лише за умови, що натрію тіосульфат реагуватиме з SO_2 . На сьогодні взаємодія $Na_2S_2O_3$ з SO_2 вивчена недостатньо, а дані про неї, які узагальнено в [9], є суперечливими. Це зумовлено тим, що умови досліджень, виконаних різними авторами, істотно відрізнялися.

Мета роботи полягала у вивченні кінетики та механізму сорбції SO_2 водними розчинами $Na_2S_2O_3$.

Експериментальна частина

Дослідження кінетики сорбції SO_2 проводили статичним методом [10], удосконаленим нами. Взаємодію сірки (IV) оксиду з розчином натрію тіосульфату досліджували на установці, схему якої наведено на рис. 1. Оскільки в методі кислотного перероблення відхідних розчинів натрію тіосульфату [1] утворюється практично чистий (100 %-й) сірки (IV) оксид, то дослідження проводили із використанням газу із саме такою кон-

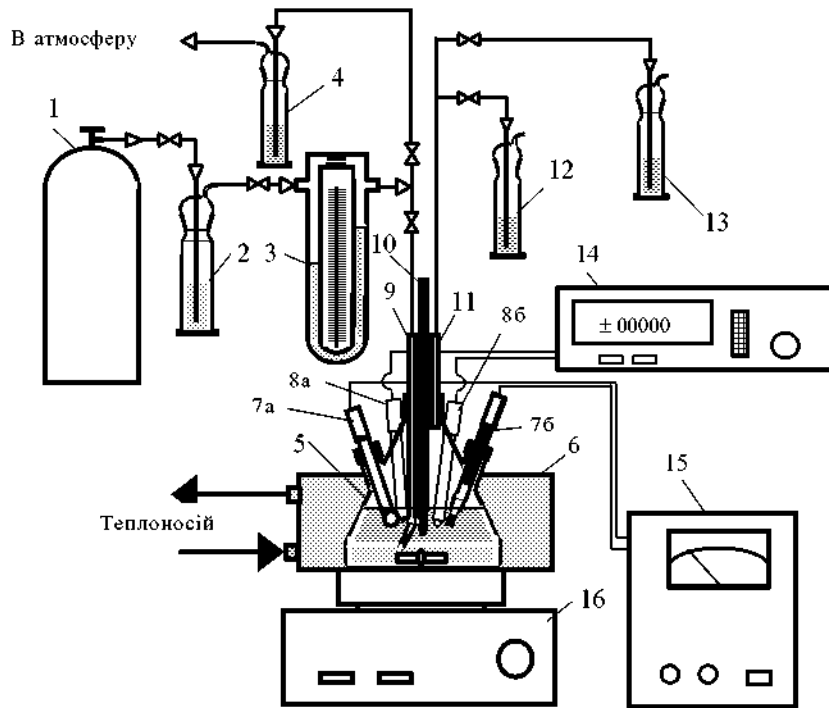


Рис. 1. Схема лабораторної установки для дослідження взаємодії SO_2 із розчином натрію тіосульфату:
 1 – балон з SO_2 ; 2 – осушувальна склянка; 3 – реометр; 4 – буферна ємність; 5 – реакційна колба; 6 – термостатна ємність; 7a, 7б – електроди для вимірювання pH; 8a, 8б – електроди для вимірювання ОВП; 9 – патрубок для входу SO_2 ; 10 – термометр; 11 – патрубок для виходу SO_2 ; 12, 13 – склянки Дрексселя; 14 – ампервольтметр Ф-30; 15 – pH-метр pH-643M; 16 – магнітна мішалка

центрацією. Концентрація натрію тіосульфату в розчинах дорівнювала 200... 350 г/л, що відповідало вмісту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у реальних відхідних розчинах.

Аналіз рідкої фази на вміст сірковмісних сполук (елементної сірки, тіосульфат-, сульфат-, сульфат- та політйонат-йонів, а також фізично розчиненого SO_2) здійснювали за комплексною методикою, розробленою нами на підставі відомих методик [11] аналізів на вміст окремих аніонів.

Для підтвердження достовірності отриманих результатів у кожному з дослідів складали матеріальний баланс за сіркою, яка входить до складу різних сірковмісних сполук.

Спектроскопічні дослідження взаємодії натрію тіосульфату з сірки (IV) оксидом здійснювали за допомогою фотоколориметра КФК-3 ($\lambda = 499,5$ нм, товщина кювети 30 мм, як порівнювальні використовували розчини $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ відповідно з концентраціями 200 та 350 г/л), УФ-спектри реакційного середовища знімали на спектрографі «Anthalie» (тип 70T0291) в області довжин хвиль 250...1000 нм.

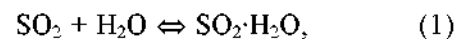
Твердофазні продукти взаємодії $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з SO_2 ідентифікували методом рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-2,0; анод мідний,

випромінювання $\text{Cu}_k\alpha$). Одержані дифрактограми розшифровували на підставі даних, наведених у рентгенографічній картотеці ASTM.

Результати та їх обговорення

Експериментальні дані щодо сорбції SO_2 розчином натрію тіосульфату з концентрацією 200 г/л за різних температур наведено на рис. 2.

Збільшення швидкості поглинання сірки (IV) оксиду розчином натрію тіосульфату із підвищенням температури однозначно свідчить про те, що цей процес відбувається як хемосорбційний, тобто супроводжується хімічною реакцією. Очевидно, що зі збільшенням температури швидкість хімічного перетворення SO_2 у розчині зростає, а його концентрація у розчині закономірно зменшується. Внаслідок цього рівновага процесу абсорбції в системі



де SO_2 , $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – сірки (IV) оксид відповідно у газовій фазі та сорбований розчином, зміщується праворуч. Тому здійснення процесу за вищих температур призводить до збільшення кількості сорбованого SO_2 . Такий висновок підтверджується характером зміни концентрації натрію тіосульфату у розчині залежно від температури (рис. 3).

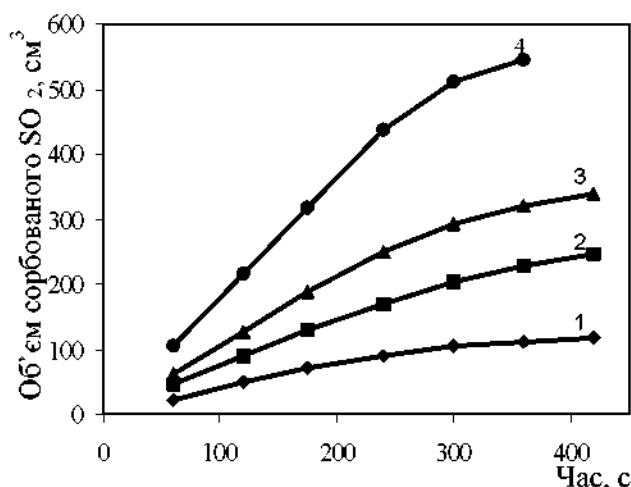


Рис. 2. Залежність об'єму SO_2 , сорбованого розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (200 г/л), у часі від температури, К:
1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313

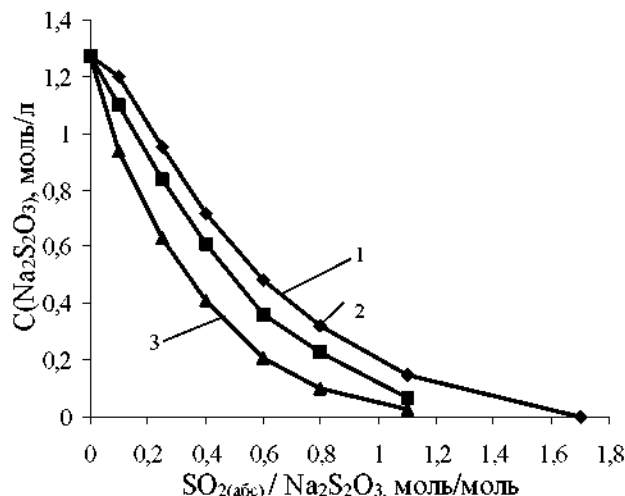


Рис. 3. Залежність зміни концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ від мольного співвідношення за температур, К:
1 – 298; 2 – 303; 3 – 313

Швидкість процесу розраховували за зміною кількості поглинутого SO_2 за одиницю часу через одиницю площі поверхні розділу фаз

$$u = -\frac{G_{i+1} - G_i}{F \cdot \Delta\tau} \quad (2)$$

де G_{i+1} , G_i – кількість моль поглинутого SO_2 в моменти часу послідовних замірів поглинутого газу відповідно τ_{i+1} та τ_i ; F – площа контакту рідкої та твердої фаз, $F = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$; $\Delta\tau$ – інтервал часу між двома послідовними замірами об'єму SO_2 , що абсорбувався, с.

Застосування розчинів натрію тіосульфату з високими концентраціями (200 і 350 г/л) дає підстави стверджувати, що по відношенню до поглинутого в певний момент часу SO_2 він зна-

ходиться у великому надлишку, тобто порядок реакції за $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ є нульовим. Використання чистого газоподібного реагента означає, що його концентрація у газовій фазі дорівнює одиниці. Отже, швидкість процесу u чисельно дорівнює константі (а точніше коефіцієнту) швидкості $u = k$.

Значення констант швидкостей процесу сорбції концентрованого SO_2 розчином натрію тіосульфату (200 г/л), розраховані за рівнянням (1), для температур (К) 298, 303, 308 та 313 відповідно дорівнюють (моль/с·м²) $2,91 \cdot 10^{-2}$, $5,50 \cdot 10^{-2}$, $7,64 \cdot 10^{-22}$ і $1,49 \cdot 10^{-1}$. Для розчину з концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 350 г/л за вищезазначених температур значення констант швидкості дорівнюють (моль/с·м²) $3,14 \cdot 10^{-2}$, $5,92 \cdot 10^{-2}$, $8,04 \cdot 10^{-2}$ і $1,58 \cdot 10^{-1}$.

Як відомо, швидкість гетерогенного процесу, до якого належить сорбція SO_2 розчином натрію тіосульфату, залежить від швидкостей окремих стадій гетерогенного процесу, який охоплює дифузійні та кінетичну стадії й описується таким загальним рівнянням:

$$u = \frac{1}{\frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_p} + \frac{1}{k_{d_2}}} F \Delta C, \quad (3)$$

де k_{d_1} – константа швидкості дифузії у передавальній фазі; $1/k_{d_1}$ – дифузійний опір передавальної фази; k_{d_2} – константа швидкості дифузії у приймальній фазі; $1/k_{d_2}$ – дифузійний опір приймальної фази; k_p – константа швидкості хімічної реакції; $1/k_p$ – кінетичний опір процесові.

Оскільки дослідження проводили з використанням концентрованого (100 %) SO_2 , що було обґрунтовано вище, можна вважати, що дифузійний опір з боку газової фази як передавальної усунуто, тобто $1/k_{d_1} = 0$. Отже, процес може відбуватись у кінетичній чи внутрішньо дифузійній області.

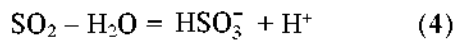
Значення температурного коефіцієнта Вант-Гоффа для процесу, який досліджувався, за концентрацій натрію тіосульфату 200 і 350 г/л відповідно дорівнюють $2,66 \pm 0,03$ і $2,68 \pm 0,03$. Отримані значення температурних коефіцієнтів свідчать, що у зазначених діапазонах температур та концентрацій SO_2 процес відбувається у кінетичній області. Середнє значення енергії активації процесу сорбції SO_2 водними розчинами натрію тіосульфату, розраховане за різних температур, дорівнює 85000 кДж/моль.

Отже, розраховані значення температурного коефіцієнта та енергії активації свідчать, що процес хемосорбції SO_2 розчином натрію тіосульфату відбувається в кінетичній області. Це означає,

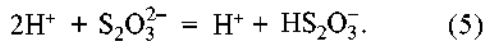
що швидкість абсорбції чистого SO₂ за високих концентрацій розчину натрію тіосульфату залежить лише від температури здійснення процесу.

Процес сорбції SO₂ розчином натрію тіосульфату супроводжується різким зменшенням рН реакційного середовища (рис. 4) від практично нейтрального до кислого (рН = 3...3,5) і відбувається до досягнення у розчині мольного співвідношення (SO_{2(абс) / Na₂S₂O₃), рівного 0,15... 0,2, що свідчить про інтенсивне накопичення в системі йонів H⁺.}

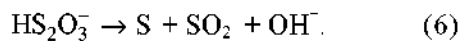
На початкових стадіях процесу воно відбувається внаслідок дисоціації гідратованого сірки (IV) оксиду з



з подальшим утворенням сильної тіосульфатної кислоти



Однак, як відомо [9], тіосульфатна кислота є надзвичайно нестійкою, внаслідок чого вона швидко перетворюється за механізмом внутрішньо молекулярного окиснення-відновлення з утворенням сірки та виділенням SO₂:



Тому зменшення рН утворенням лише тіосульфатної кислоти пояснити складно; найімовірніше, воно зумовлене утворенням політіонатів, а, як відомо, політіонові кислоти належать до сильних.

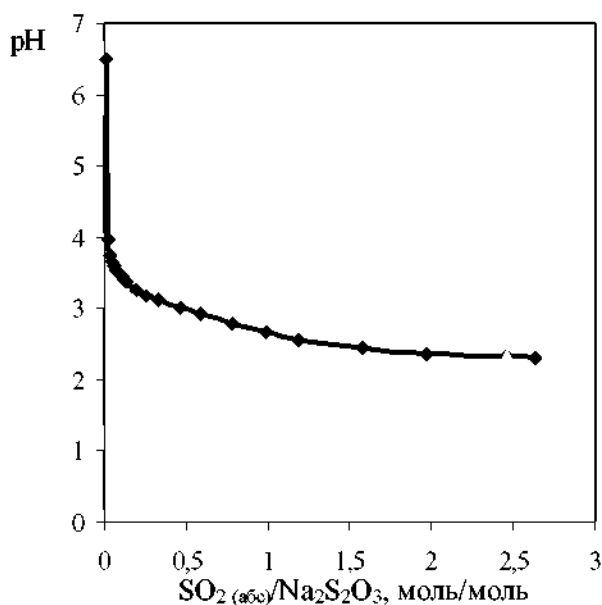
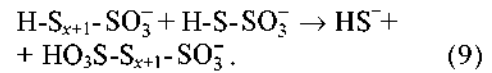
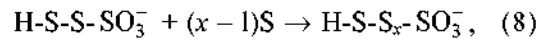
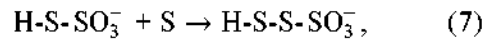


Рис. 4. Залежність рН розчину від мольного співвідношення SO_{2(абс) / Na₂S₂O₃ (моль/моль) за концентрації Na₂S₂O₃ 250 г/л}

Політіонові кислоти утворюються внаслідок низки послідовних реакцій з утворенням проміжних сульфонатів:



У реакційній системі дійсно спостерігається накопичення політіонат-йонів, вміст яких виражено через тетратіонат (рис. 5).

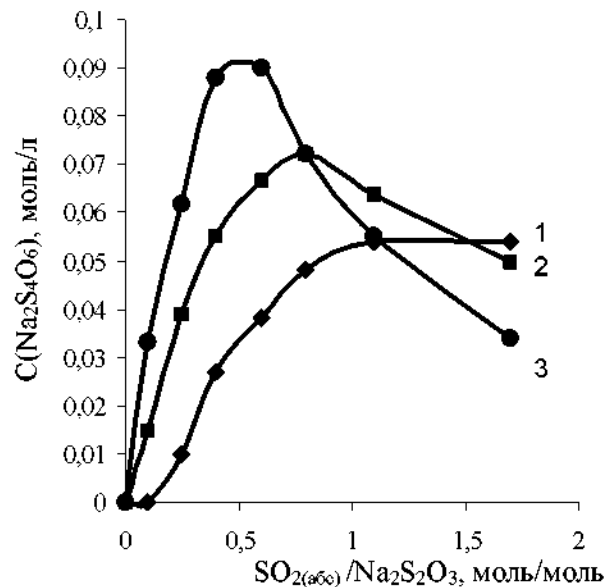
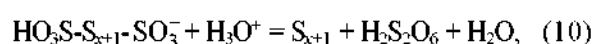
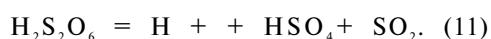


Рис. 5. Залежність зміни концентрації Na₂S₄O₆ від мольного співвідношення SO_{2(абс) / Na₂S₂O₃ (моль/моль) за концентрації Na₂S₂O₃ 200 г/л і температур, К: 1 – 298; 2 – 303; 3 – 313}

Однак характер зміни концентрації політіонат-йонів у часі і, відповідно, від кількості поглинутого SO₂ залежить від температури процесу. Наприклад, за температури 298 К до досягнення мольного співвідношення SO_{2(абс) / Na₂S₂O₃, рівного 1,7, спостерігається збільшення концентрації політіонат-йонів. За температур 303 і 313 К у цьому самому діапазоні співвідношення SO_{2(абс) / Na₂S₂O₃ відповідні залежності характеризуються наявністю екстремуму, який зі збільшенням температури зміщується в область нижчих значень співвідношень SO_{2(абс) / Na₂S₂O₃. Це означає, що зі зростанням температури процесу швидкості як утворення політіонових сполук, так і їх подальшого перетворення, наприклад, за реакцією}}}



є вищими. Перебіг реакції (10) підтверджується утворенням в об'ємі реакційного середовища дисперсної гетерофази - дрібнодисперсної сірки, яку було ідентифіковано (після вилучення з розчину) рентгенофазовим аналізом. Однак при розкладанні сильних політіонових кислот мало б спостерігатися підвищення рН середовища. Насправді рН розчину поступово зменшується - внаслідок диспропорціонування дитіоніта з утворенням сульфат-йону та сірки (IV) оксиду за реакцією



Установлено, що концентрація сульфат-йону в розчині зростає практично пропорційно зменшенню вмісту політіонат-йону. Тому зменшення концентрації одних сильних кислот нівелюється утворенням інших. Унаслідок перебігу реакції (11) утворюється SO_2 , який надалі знову бере участь в утворенні сірки. Але за рН нижче 4,0 рівновага процесу (1) істотно зміщена ліворуч. Тому при досягненні цього значення рН середовища швидкості усіх подальших стадій процесу за участю SO_2 зменшуються.

Залежність величини окисно-відновного потенціалу (ОВП) від мольного співвідношення ($\text{SO}_{2(\text{абс})} / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) має екстремальний характер (рис. 6).

Спочатку величина ОВП різко зменшується, досягаючи мінімуму за співвідношення $\text{SO}_{2(\text{абс})} / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в області 0,15...0,20 (моль/моль), а потім зростає до значень, що переважають початкові. Причиною зменшення ОВП є зростання в реакційному середовищі концентрації сполук, що характеризуються відновними властивостями. Перш за все це - сульфит-йон, який нале-

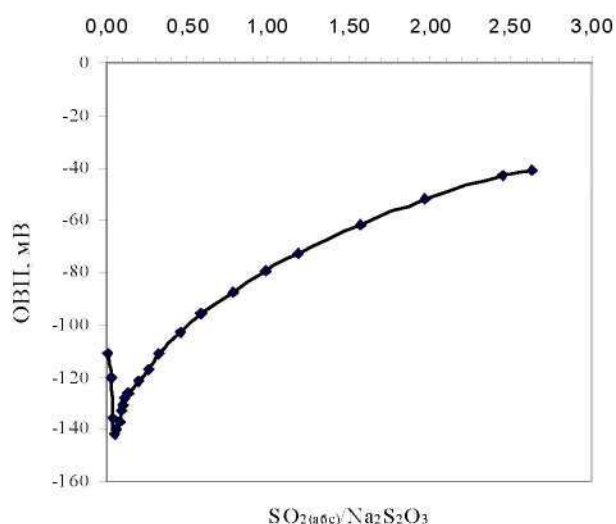
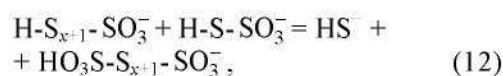


Рис. 6. Залежність ОВП (мВ) від співвідношення $\text{SO}_{2(\text{абс})} / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (моль/моль) за концентрації $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 200 г/л за температури 298 К

жить до доволі сильних відновників і накопичується на початкових стадіях процесу внаслідок абсорбції SO_2 та його гідратації. За точками екстремуму на рис. 6 і першого перегину на кривій 1 (рис. 3), які практично збігаються і відповідають співвідношенню 0,15...0,20 (моль SO_2 /моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), можна зробити висновок, що за температури 298 К до досягнення такого насичення розчину натрію тіосульфату сірки (IV) оксидом останній практично накопичується без хімічної взаємодії із натрію тіосульфатом. Отже, для с і с ^ и, що досліджується, притаманний

індукції вніс и й індукційного періоду підтверджено методом фотоколориметрії за значенням оптичної густини розчину, зумовленої утворенням дрібнодисперсної сірки. Зокрема, при змішуванні розчину натрію тіосульфату з концентрацією 5 г/л із водою, насиченою SO_2 (рН = 2,55) тривалість індукційного періоду сягала 12 хв. Головною причиною цього є недостатня концентрація протонів водню в системі, необхідній для утворення нестійкої тіосульфатної кислоти. Окрім того, взаємодії тіосульфат- і гідрогенсульфіт-йонів певною мірою перешкоджає електростатичне відштовхування. Після досягнення у рідкій фазі мольного співвідношення $\text{SO}_{2(\text{абс})} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ понад 0,2 моль/моль розпочинається взаємодія між цими компонентами середовища з утворенням дрібнодисперсної сірки. Про це свідчать зменшення концентрації натрію тіосульфату в розчині (рис. 3), збільшення оптичної густини та значення ОВП середовища та зростання вмісту політіонат-йонів (рис. 5).

Окрім того, в розчині утворюються, наприклад за реакцією



і накопичуються (рис. 5) політіонові кислоти, в яких кінцеві групи містять сірку (+6), тобто вони виявляють окисні властивості. Надалі збільшення значення ОВП пояснюється зростанням концентрації сульфатної кислоти.

Вміст вільної сірки в реакційному середовищі за однакових значень співвідношення (моль SO_2)/(моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) зростає зі збільшенням температури. Очевидно, що, оскільки процес сорбції відбувається в кінетичній області, то підвищення температури однозначно пришвидшує всі хімічні процеси безпосередньо в рідкій фазі, зокрема розклад натрію політіонату з утворенням сірки.

Наприклад, візуально утворення дрібнодисперсних частинок жовтого кольору (каламуті) за

температур 20 °С і 40 °С спостерігається в інтервалі 0,08...0,15 і 0,06...0,13 (моль SO₂)/(моль Na₂S₂O₃) відповідно. Це може свідчити, що йони HSO₃ вірогідно беруть участь у процесі утворення політіонових кислот як переносники атомів сірки, а збільшення температури сприяє перетворенню політіонових кислот з виділенням сірки.

Висновок

Установлено, що поглинання SO₂ розчином натрію тіосульфату відбувається як хемосорб-

ційний процес. Значення температурного коефіцієнта Вант-Гоффа, які дорівнюють близько 2,7, та енергії активації (~ 85000 кДж/моль) свідчать про перебіг процесу в кінетичній області. Встановлено ймовірний механізм взаємодії натрію тіосульфату з SO₂, який підтверджується кінетичними кривими витрачання натрію тіосульфату та накопичення відповідних продуктів реакції. З'ясовано, що за низьких значень температур і концентрацій реагентів розкладу натрію тіосульфату передувє індукційний період.

1. Яворський В. Т., Знак З. О., Гелеш А. Б. Пат. 43216 А. Україна. Спосіб отримання полімерної сірки. (Україна). МКІ С 01В17/12; Заявл.10.04.2001 р., № 2001042418; Опубл.15.11.2001 р.- Бюл. № 10.- 2 с.
2. Знак З. О., Яворський В. Т. Технологічні основи процесу перероблення відхідних розчинів натрію тіосульфату з одержанням полімерної сірки // Углекислотный журнал.- 2006.- № 5-6.- С 42-46.
3. Яворський В. Т., Знак З. О. Технологія утилізації розчинів натрію тіосульфату як відходу очищення коксових газів з одержанням полімерної сірки // Углекислотный журнал.- 2006.- № 3-4.- С. 57-60.
4. Бороховський В.А., Салюк А. П., Гордиенко Е.Г. и др. Новый вид химической продукции - полимерная сера. Обзор. Инф. Сер. «Сера и серная промышленность». - М.: НИИТЭХИМ.- 1982.- 39 с.
5. Гераськин В. И., Страханова Н. А., Журавлев А. П. Использование газовой серы Астраханского ГПЗ в строительстве // Газовая промышленность.- 2001.- № 11.- С. 33-35.
6. Орловский Ю. И., Прошин А. П. Радиационно-защитные свойства полимерсерного бетона // Известия вузов. Строительство.- 2004.- № 9.- С. 21-26.
7. Яворський В. Т., Знак З. О., Гелеш А. Б., Савчук Л. В. Роль поверхнево-активних речовин в процесі отримання полімерної сірки з тіосульфатних розчинів // Збірник наукових праць «Вісник РДТУ».- Рівне.- 2000.- № 3(5).- С. 293-296.
8. Телешев Ю. В., Плотников И. А., Любавская Р. А. Новые направления использования отработанного раствора мышьяково-содовой очистки коксового газа в целлюлозно-бумажной промышленности // Углекислотный журнал.- 2005.- № 5-6.- С. 38-39.
9. Вольнский Н. П. Тиосерная кислота. Политионаты. Реакция Вакенродера.- М.: Наука, 1971.-78 с.
10. Рамм В. М. Абсорбция газов.- М.: Химия, 1976.- 656 с.
11. Уильямс У. Дж. Определение анионов.- М.: Химия, 1982.- 624 с.

Z Znak, V. Yavorsky, O. Kurylets

KINETICS AND MECHANISM OF CHEMISORPTION OF SULFUR (IV) OXIDE BY AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM THIOSULFAT

The results of investigation interaction SO₂ with aqueous solution of sodium thiosulphat is adduced, the main kinetic parameters of this process are determined. The interquartile mechanism of this process is offered, pursuant to which one, the formation of element sulphur descends through a mode of formation of polythionate-ions.