

ОДЕРЖАННЯ ЗМОЧУВАНОВОГО ПОРОШКУ СІРКИ З ВІДХІДНИХ РОЗЧИНІВ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

© Знак З.О., Гелеш А.Б., 2007

Досліджено вплив співвідношення натрію тіосульфату та сульфатної кислоти на розмір частинок сірки. Встановлено вплив ПАР на перебіг процесу.

Influencing a ratio of sodium thiosulfat and sulphuric acid on the size of fragments of sulfur is studied. The SAS influencing on transit of process is established.

Постановка проблеми. Змочуваний порошок сірки належить до спеціальних видів сірчаної продукції. Цей продукт широко використовують в різних галузях народного господарства та промисловості, зокрема: в хімічній промисловості; у виробництві мийних засобів; у гумовотехнічній промисловості як вулканізатор; для виробництва бітумних композицій. Проте головна частка змочуваного порошку сірки (ЗПС) використовується в сільському господарстві, де його використовують як високоефективний малотоксичний для вищих організмів фунгіцид. Він є токсичним для грибів, придушує розвиток їх спор та міцелію. Грибкові захворювання є причиною значних втрат врожаю сільськогосподарських культур (до 25–30%), погіршення якості продукції, що призводить до зниження її конкурентоспроможності. Крім того, сірка є одним з мікроелементів, який необхідний для живлення рослин. Тому використання змочуваного порошку дасть змогу покращити якість ґрунтів щодо сірковмісту.

На сьогодні попит на 80%-й змочуваний порошок сірки в Україні значно перевищує пропозиції українських виробників цього товару. Насамперед, це зумовлено значним скороченням загального видобутку сірки на території нашої країни, а звідси і зменшення об'ємів сірковмісної сировини. А наявність окремих технологічних схем виробництва ЗПС з використанням сірковмісних відходів не дає змоги в повному обсязі задовольнити ринок хімічних засобів захисту рослин.

Отже, на основі викладеного вище можна стверджувати, що використання змочуваного порошку сірки в народному господарстві України, та розроблення його нових сучасних технологій є завданням актуальним, важливим та економічно доцільним.

Аналіз досліджень і публікацій. Нині виробництво змочуваного порошку сірки здійснюють мокрим розмеленням грудкової сірки (традиційний метод виробництва); з її розплавів; з сірковмісних відходів інших виробництв.

Виробництво змочуваного порошку сірки традиційним методом [1] складається з двох технологічних віток: виробництва меленої сірки і виробництва 80%-го змочуваного порошку сірки. Одержання змочуваного порошку сірки цим методом раніше широко використовувалось у промисловості завдяки порівняно нескладній технологічній схемі, простоті апаратурного оформлення та технологічного режиму. Але цей метод виробництва має багато недоліків. Головним недоліком методу є значні енергетичні витрати на подрібнення грудкової сірки. Необхідність встановлення потужних млинів для досягнення необхідної тонини помелу значно ускладнює технологічну схему, вимагає значних витрат енергоресурсів. Інший недолік – використання у технологічному процесі товарного сорту сірки (грудкової сірки) з масовою часткою сірки не менше 99,5%, що збільшує собівартість продукту сірки і знижує рентабельність цього методу виробництва. Окрім того, ця технологія вимагає встановлення цілого комплексу фільтрів для очищення інертного газу від пилу сірки; суворого дотримання вмісту кисню в інертному газі, бо суміш сірчаного пилу з киснем є вибухонебезпечною.

Одержання змочуваного порошку сірки з її розплавів полягає в розпиленні розплаву, що містить добавки, з подальшою кристалізацією частинок в потоці повітря та відділення отриманого

порошку [2]. Інший метод одержання змочуваного порошку сірки [3] охоплює охолодження розплаву сірки з одночасним гранулюванням і мокро розмелення гранул у безперервному режимі.

Перебіг процесу за високих температур характеризується значними енергетичними витратами та висуває особливі вимоги до апаратурного оформлення процесу.

Третя група методів, на наш погляд, є найперспективнішою, оскільки дає змогу утилізувати відходи інших технологічних процесів з отриманням товарного продукту.

Так, згідно із запропонованим методом [4], внаслідок очищення природного газу, а також газоповітряних сумішей з низьким вмістом сірководню одержують додатковий продукт – дрібнодисперсну сірку. Він містить до 90% сірки (в перерахунку на тверду речовину), має вологість 55–73%, розмір частинок – до 10 мкм, зольність – 7%, вміст органічних домішок не перевищує 3%.

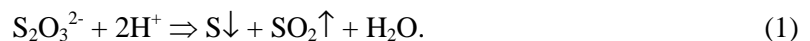
В інших описаних у літературі [4] методах отримання ЗПС як сировину використовують сірководень, а відмінність між ними полягає в типі окиснювача (комплексонат заліза, кобальту фталоціанін) та способом відділення продукту (фільтрування, флотація тощо).

Описані методи, безумовно, є прогресивними і економічно та екологічно доцільними порівняно з традиційними методами одержання ЗПС. До того ж, вони ґрунтуються на використанні відходів інших виробництв, що значно зменшує техногенне навантаження на довкілля. Проте цю групу методів можна успішно реалізувати лише в масштабах окремих промислових об'єктів і лише після індивідуального коригування технологічної схеми.

Серед багатьох видів відходів, які на сьогодні не утилізуються і постійно збільшуються в обсязі, є розчини натрію тіосульфату. Вони є відходом багатьох технологічних процесів, зокрема, очищення природних і технологічних газів від сірководню. Одним з можливих напрямків переробки цього відходу є кислотний розклад натрію тіосульфату з одержанням дрібнодисперсної сірки.

Отже, **мета роботи** полягала у вивченні можливості безпосереднього отримання сірки заданої дисперсності, яке регламентується ТУ 113-04-327-90 (гранулометричний склад: до 12 мкм – 86–96%, до 6 мкм – 54–70%) за кислотного розкладу відхідних розчинів натрію тіосульфату.

Експериментальна частина. Процес кислотного розкладу натрію тіосульфату описується таким сумарним рівнянням:



Для проведення процесу використовували сульфатну кислоту, що зумовлено її низькою вартістю.

У літературі [6–7] вказано, що властивості продукту (сірки) кислотного розкладу натрію тіосульфату значною мірою залежать від концентрації реагентів. Крім того, значний вплив чинить черговість подавання реагентів. Так, за подавання тіосульфату в кислоту утворюється значна кількість полімерної модифікації сірки, а, отже, виникають передумови для утворення грубодисперсних частинок. Утворення дрібнодисперсних частинок сірки можна забезпечити: 1) низькими концентраціями реагентів; 2) надлишком одного з реагентів; 3) використанням поверхнево активних речовин (ПАР) з метою створення стеричних перешкод для утворення великих агрегатів. Перший спосіб є недоцільним у технологічному та економічному аспектах. Реалізація другого та третього способів є простішою в технологічному сенсі та економічно доцільнішою.

Дослідження процесу кислотного розкладу натрію тіосульфату з одержанням дрібнодисперсної сірки проводили за концентрацій реагентів (г/л): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 200 (відповідає вмісту у відхідному розчині), H_2SO_4 – 365 (за цієї концентрації кислота є практично повністю дисоційована); за умови подавання кислоти у розчин натрію тіосульфату.

Взаємодію розчинів H_2SO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводили у термостатованій колбі об'ємом 250 см^3 за постійного перемішування. Розчини $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і H_2SO_4 із заданими витратами подавали за допомогою перстальтичної помпи PP2B-15. Отриманий продукт відфільтровували на фільтрувальному плівковому матеріалі на основі поліаміду (ТУ-6-06-И143-86) з діаметром пор 0,2 мкм, двічі промивали дистильованою водою у співвідношенні Р:Т=30:1 та висушували протягом доби за температури 313 К. Розподіл частинок за розмірами визначали за допомогою мікроскопа типу PZO WARSZAWA 24351 з вмонтованою в окуляр градувальною шкалою.

Результати та обговорення. Згідно з загальними теоретичними уявленнями зниження концентрації одного з реагентів в реакційному середовищі сприятиме утворенню частинок малого розміру. Тому дослідження проводили за умови подавання недостатчі сульфатної кислоти в розчин натрію тіосульфату.

Результати досліджень показані на рис. 1.

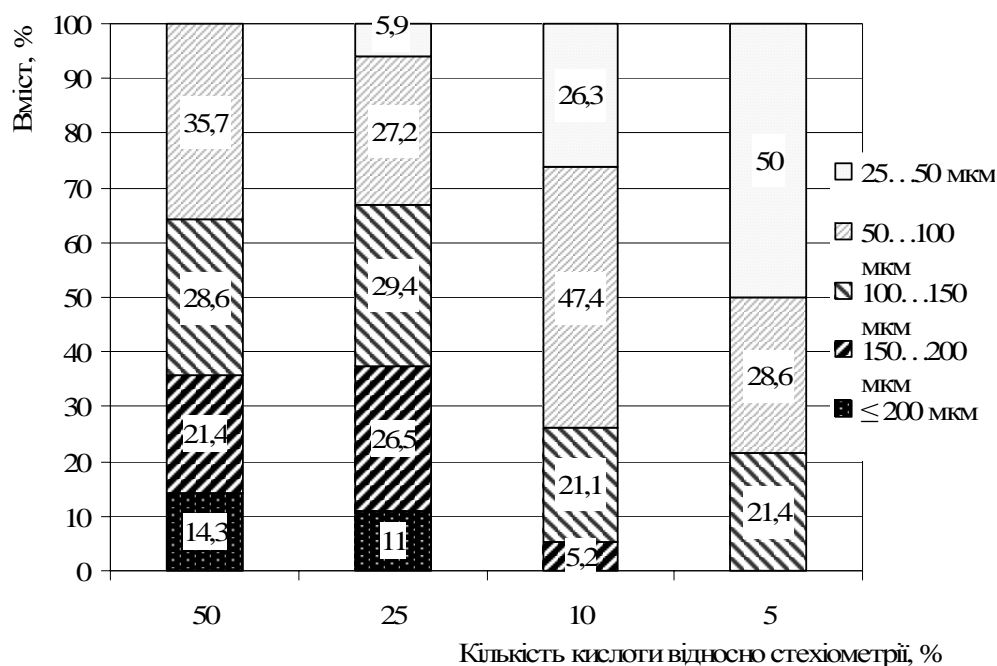
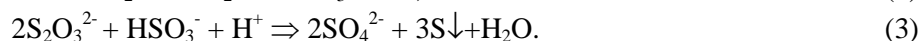


Рис. 1. Вплив кількості кислоти стосовно стехіометрії реакції (1) на розмір частинок сірки та їх розподіл в отриманому продукті

Сірки (IV) оксид, який утворюється за реакцією (1), гідратується і надалі слугує кислотним агентом, який взаємодіє з натрію тіосульфатом



Як видно з наведених результатів (рис. 1), зниження вмісту кислоти в реакційному середовищі істотно впливає на зменшення розміру частинок сірки. Так, за вмісту кислоти 50% від стехіометрії частинки сірки розміром до 25 мкм відсутні, а зменшення кількості кислоти призводить до збільшення кількості частинок вказаного розміру. Проте, навіть за вмісту кислоти 5% від стехіометрії продукт не задовольняє вимоги ТУ, згідно з якими розмір частинок сірки має бути в межах 6–12 мкм. За меншої кількості кислоти утворення сірки відбувається дуже повільно – декілька тижнів.

Кислотний розклад натрію тіосульфату є дифузійноконтрольованим, тому значний вплив на перебіг реакції і, відповідно, на розміри частинок, чинить в'язкість середовища, його поверхневий натяг. Відтак, логічним є введення в реакційну систему ПАР.

Згідно з літературними даними [6], однією з найефективніших поверхнево-активних речовин є синтанол ДС-10. Тому подальші дослідження проводили з його використанням. Збільшення концентрації ПАР повинно сприяти зменшенню лінійних розмірів частинок сірки, покращання їх структурних властивостей.

Головним завданням є одержання продукту, в якому частинки відповідали б вимогам споживача (90% частинок з розміром ≤ 12 мкм). Подальше збільшення дисперсності за рахунок зростання концентрації ПАР – не доцільне.

Результати досліджень показано на рис. 2.

З графіка видно, що зростання концентрації ПАР сприяє різкому збільшенню кількості частинок розміром ≤ 12 мкм, за концентрації 1,4 % вміст таких частинок сягає 95% від загальної їх кількості. За концентрації ПАР 1,7% і більше, лінійні розміри всіх наявних у розчині частинок відповідають вимогам. Отже, оптимальна концентрація ПАР знаходиться в межах 1,4–1,7% ПАР від кількості розчину.

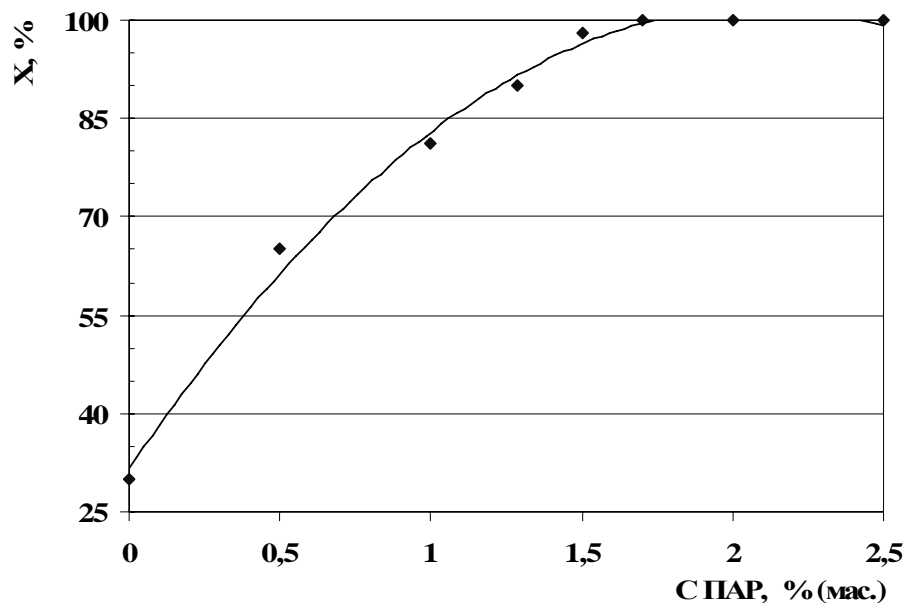


Рис. 2. Залежність вмісту (X) частинок сірки розміром ≤ 12 мкм. у зразку залежно від концентрації ПАР ($C_{\text{ПАР}}$)

Висновки. Дрібнодисперсна сірка, яка використовується для одержання змочуваного порошку сірки, утворюється під час використання натрію тіосульфату (200 г/л) та сульфатної кислоти (365 г/л), взятої у кількості 5 % щодо стехіометрії, та концентрації ПАР (синтанол ДС-10) в межах 1,4–1,7 %.

Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення впливу акустичних коливань на пришвидшення кислотного розкладу натрію тіосульфату з утворенням дрібнодисперсної сірки заданого складу.

1. Менковский М.А., Яворский В.Т. *Технология серы*. – М.:Химия, 1985. – 382 с. 2. *Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях* / Под об.ред. Рустамова Х.Р. Академия наук Узб. ССР, Ин-т химии. – Ташкент: Изд-во “Фан” УССР. 1990 р. – 247 с. 3. А. с. 1414773 СССР, МКИ С 01 В 17/00. *Способ получения смачивающегося порошка серы* / Реутский В.Ф., Гресько А.Ф., Костырко А.С., Зозуля И.И., Кривошеев И.Д., Головлёв Ю.И., Добровольская Н.И. – №2895482/23-26; Заявл. 21.12.1979. Бюл. №29. 4. *Метод очистки серководневмісних стічних вод з одержанням колоїдної сірки* // Реферативний журн. 19. Хімія, 2001. – Т.3, ІІ. 252. 5. *Новые формы, виды, модификации серы и серной продукции* // Тез. докл. Всесоюзн. конф. 22–24 ноября 1988 г. – Львов, 1988. 6. Гелеш А.Б. Дис. ... канд. техн. наук: *Отримання стабілізованої полімерної сірки з розчинів натрію тіосульфату*. – Львів, 2003. 7. Волинський Н.П. *Тиосерная кислота. Политионаты. Реакция Вакенродера*. – М.: Наука, 1971. – 79 с. 8. Букетов Е.А., Угорец М.З. *Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов*. – Алма-Ата, 1975. Изд-во “Наука”, Каз. ССР – 326 с.