

З. О. Знак¹, Р. Р. Оленич¹, О. В. Полулях², В. А. Бойко¹¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин,²Державний вищий навчальний заклад “Національний гірничий університет”,
кафедра хімії

ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ІЗ ВІДХІДНИХ ТІОСУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ ХІНГІДРОНИМ МЕТОДОМ

© Знак З. О., Оленич Р. Р., Полулях О. В., Бойко В. А., 2017

Досліджено вплив хінгідрону на вихід продукту та вміст полімерної сірки у ньому під час кислотного розкладу натрію тіосульфату нітратною та хлоридною кислотами. Встановлено, що збільшення концентрації хінгідрону переважно сприяє збільшенню виходу продукту та вмісту полімерної сірки у ньому. Встановлено вплив температури на вихід продукту та вміст полімерної складової у ньому у разі використання нітратної або хлоридної кислот. Висловлено припущення про можливий механізм стабілізації макромолекул сірки хінгідроном або його компонентами.

Ключові слова: натрію тіосульфат, кислотний розклад, полімерна сірка, хінгідрон.

Z. O. Znak¹, R. R. Olenich¹, O. V. Polulyah²

PREPARATION OF POLYMERIC SULFUR FROM OF FLUE-GAS DESULFURIZATION SOLUTIONS BY QUINHYDRON METHOD

© Znak Z. O., Olenich R. R., Polulyah O. V., 2017

The quinhydrone effect on product yield and polymer sulfur content in it during decomposition of sodium thiosulfate by nitric and hydrochloric acids was studied. It was established that increase of quinhydrone concentration usually contributes to rise of product yield and polymer sulfur content in it. The effect of temperature on the product yield and content of the polymer component of it in case of usage nitric or hydrochloric acid was established. Possible mechanism of sulfur macromolecules stabilization by quinhydrone or its components was suggested.

Key words: sodium thiosulfate, acid decomposition, polymeric sulfur, quinhydrone.

Вступ. Високо концентровані розчини натрію тіосульфату з концентрацією до 400 кг/м³ утворюються як рідкі відходи під час очищення природних, вентиляційних і коксових газів від сірководню, зокрема хінонними, зокрема й хінгідронним, методами. Обсяги таких рідких відходів сягають десятків і сотень тисяч м³ на рік. Зараз їх фактично не утилізують, а тому обсяги цих розчинів зростають. Вони створюють загрозу для довкілля, зокрема природним екосистемам водойм. Це зумовлено тим, що натрій тіосульфат характеризується сильними відновними властивостями, тому він спричиняє зменшення вмісту розчиненого кисню у водних природних середовищах. Незначну частину відхідних тіосульфатних розчинів використовують для гасіння коксу та як гербіцид. Отже, пошуки раціонального способу утилізації багатотоннажних відходів – розчинів натрію тіосульфату з отриманням додаткових продуктів є дуже актуальними.

Постановка завдання та огляд джерел інформації. Полімерна сірка належить до ефективних вулканізаторів каучукових композицій і дає змогу отримувати гумово-технічні вироби, зокрема шини з покращеними експлуатаційними властивостями, а саме: вищою еластичністю [1], кращою здатністю сприймати динамічні навантаження, меншою здатністю до стирання під час гальмування чи прискорення. Перспективним є застосування полімерної сірки у будівельній галузі, для очищення стічних вод від іонів важких металів, під час виробництва хімічних джерел струму тощо. Попередньо виконаними дослідженнями встановлено, що полімерну сірку можна отримувати внаслідок кислотного розкладу [2] або електрохімічного перероблення [3] розчинів натрію тіосульфату. Однак ці дослідження проводили з використанням чистих розчинів натрію тіосульфату. Водночас відомо, що розчини натрію тіосульфату утворюються як рідкі відходи під час очищення кисеньвмісних газів від сірководню. Очищення таких розчинів, що містять до 400 кг/м^3 натрію тіосульфату від хінгідрону, потребує організації додаткових стадій технологічного процесу.

Відомо, що для утворення стабільної у часі полімерної сірки, необхідне використання речовин-стабілізаторів, які можуть бути донорами радикалів. Їхня роль полягає у тому, що полімерна сірка, яку отримують будь-яким відомим способом, спочатку формується у вигляді високомолекулярного макроланцюга, утвореного з атомів Сульфуру, і який має властивості бірадикала. Стабілізація макроланцюга полімерної сірки полягає у рекомбінації такого бірадикала та радикалів, генерованих речовинами-стабілізаторами.

Дотепер роль хінгідрону на перебіг процесу утворення полімерної сірки під час кислотного розкладу відхідних розчинів натрію тіосульфату не досліджували.

Мета роботи – дослідити вплив хінгідрону на утворення полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату та її головні характеристики, зокрема, вміст полімерної складової.

Експериментальна частина. Дослідження з кислотного розкладу натрію тіосульфату за присутності у реакційній системі хінгідрону виконували на лабораторній установці, головним елементом якої був термостатований реактор, споряджений лопатевою мішалкою, в який перестальтичною помпою із заданою витратою подавали розчини нітратної або хлоридної кислот. Необхідний гідродинамічний режим у реакторі забезпечували контрольованою частотою обертання мішалки, яку фіксували електронним частотоміром і яка була з'єднана з електродвигуном через конусну фрикційну передачу. Ізотермічний режим перебігу процесу підтримували за допомогою водяного термостата за постійної примусової циркуляції води в оболонці реактора.

Продукт, що утворювався внаслідок розкладу натрію тіосульфату, експонували у маточному розчині впродовж доби, що необхідно для його перекристалізації. Надалі його відділяли фільтрацією, промивали дистиллятом до нейтральної реакції промивних вод й сушили за температури $65 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Вихід продукту визначали гравіметрично; вміст полімерної складової у ньому та її термостабільність – за ТУ 113-23-01-7-87.

ІЧ-спектри отриманих зразків полімерної сірки у вигляді таблеток KBr знімали на спектрофотометрі "SPECORD M-80 Carl Zeiss Iena" з монокристалом KBr в області довжин хвиль $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

У дослідженнях, які виконували в діапазоні температур $25\text{...}85 \text{ }^\circ\text{C}$, використовували імітати відхідних розчинів із вмістом (г/дм^3): натрію тіосульфату – 400; хінгідрону – $1\text{...}5$; натрію карбонату – $5\text{...}10$; а також нітратну (63 %) і хлоридну (34 %) кислоти.

Результати та їх обговорення. У результаті кислотного розкладу відхідних розчинів тіосульфату, що містять хінгідрон, утворюється продукт, який візуально відрізняється від продукту, отриманого із чистого розчину натрію тіосульфату. Так, за присутності хінгідрону продукт має коричневе (від світло- до темно-коричневого) забарвлення, тоді як з чистого розчину натрію тіосульфату утворюється продукт з жовтим (від світло- до темно-жовтого) забарвленням. Зі збільшенням концентрації хінгідрону у вихідному розчині інтенсивність забарвлення продукту зростає. Змінюється також і дисперсність утвореного продукту. Так, продукт, одержаний із чистих модельних розчинів, є грубодисперсним, часто містить достатньо міцні агломерати, що сягають розмірів від кількох до $20\text{...}30 \text{ мм}$. За присутності хінгідрону продукт, навпаки, є дрібнодисперсним; розміри таких частинок коливаються у межах $10^{-2}\text{...}10^{-1} \text{ мм}$.

Істотно відмінною є адгезія продукту, утвореного за присутності хінгідрону і без нього. У першому випадку продукт має погану адгезію до елементів (корпуса, мішалки, вала) реактора: він фактично повністю перебуває у маточному розчині. Із чистого тіосульфатного розчину утворюється продукт з високими адгезійними властивостями, що призводить до його налипання на елементах реактора.

З порівняння навіть зовнішнього вигляду продукту, утвореного у присутності хінгідрону і без нього, можна зробити попередній висновок про те, що хінгідрон бере участь в утворенні продукту.

Встановлено, що наявність хінгідрону у розчині натрію тіосульфату сприяє збільшенню виходу продукту (рис. 1, а) у разі взаємодії натрію тіосульфату як з нітратною, так і з хлоридною кислотами. У разі хлоридної кислоти приріст виходу продукту становить 12,5 %, що майже вдвічі більше, ніж для нітратної. При цьому у разі нітратної кислоти вміст полімерної сірки у продукті зростає від 72 до 80 % (рис. 1, б) зі збільшенням концентрації хінгідрону (в області досліджуваних концентрацій). Натомість під час взаємодії натрію тіосульфату з хлоридною кислотою незначно зменшується – від 86 до 84 %.

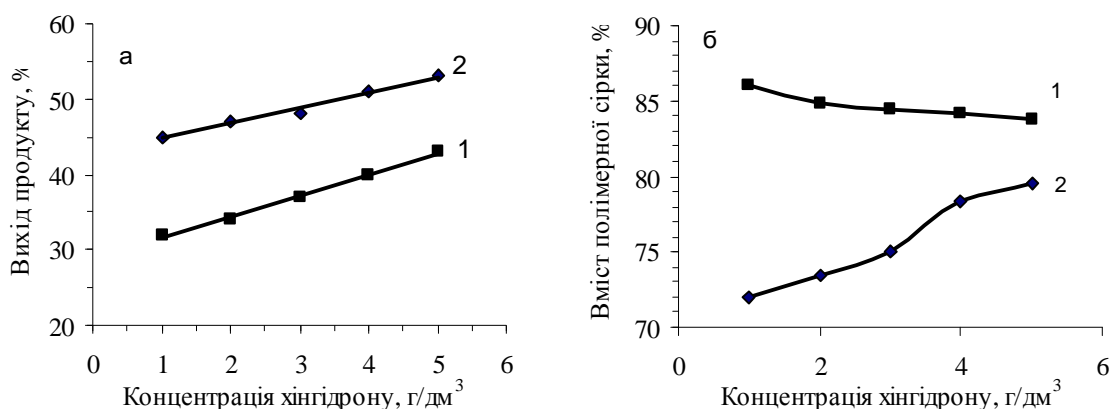
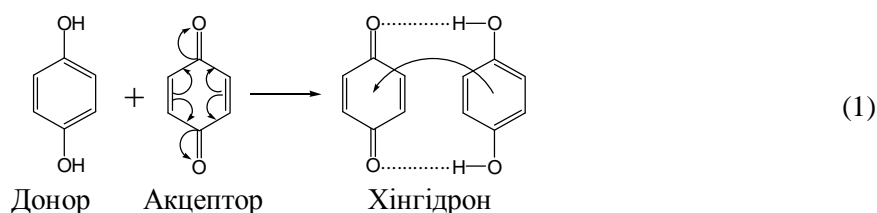
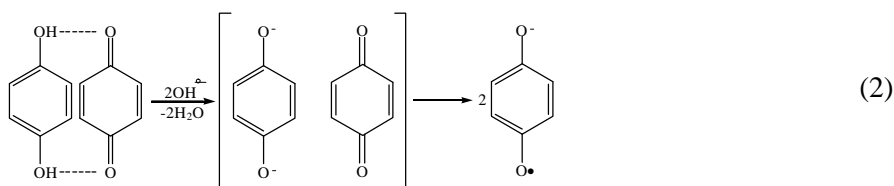


Рис. 1. Залежність виходу продукту (а) і вмісту полімерної сірки у ньому (б) під час взаємодії натрію тіосульфату з хлоридною (1) і нітратною (2) кислотами

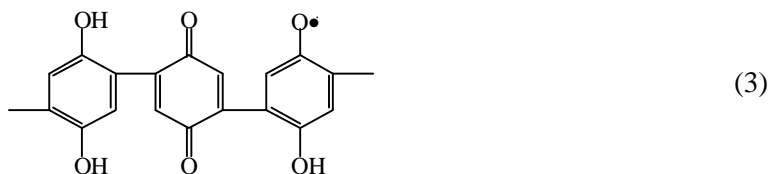
Одержані результати однозначно свідчать про те, що хінгідрон бере участь в утворенні полімерної сірки. Показані на рис. 1 залежності можна пояснити, розглянувши структуру та властивості хінгідрону. Хінгідрон – класичний приклад молекулярних комплексів, де один компонент є донором, а інший – акцептором електрона. Це комплекс з переносом заряду, у якому є спільна молекулярна орбіталь з неспареним електроном, проте повного переносу заряду не відбувається. У хінгідроні обидва фрагменти з'єднані водневими зв'язками:



Наявність натрію карбонату у робочому розчині хінгідрону зумовлює формування лужного середовища, внаслідок чого хінгідрон втрачає два протони. Утворений при цьому дианіон гідрохінону зразу ж окиснюється п-бензохіноном. У результаті цього два фрагменти, що входили до складу хінгідрону, утворюють однакові аніон-радикали, т. зв. семихінони:

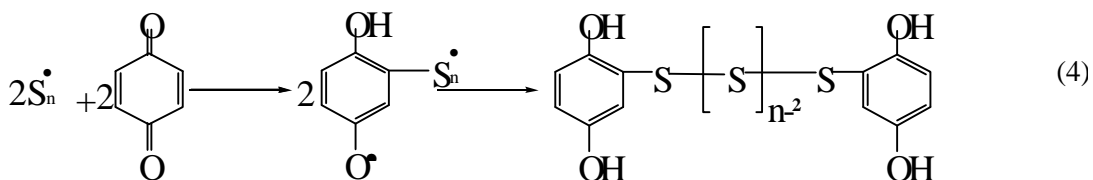


Семіхінони рекомбінуючи, можуть утворювати радикали різної будови. Так, наприклад, попередніми дослідженнями [4] було показано можливість перетворення у лужному середовищі хінгідрону на олігомер орієнтовно такої будови:



Розклад натрію тіосульфату з утворенням сірки відбувається через проміжну стадію утворення солей моносульфонових та політіонових кислот, які розкладаються з утворенням коротких ланцюгів сірки радикальної природи (вони є бірадикалами). Утворені бірадикали взаємодіють один з одним з утворенням довгих ланцюгів сірки, що також належать до бірадикалів, які відтак взаємодіють із семіхіноном чи олігомером хінгідрону. Вони є ефективними інгібіторами процесу полімеризації сірки. З одного боку, вони блокують ріст полімерного ланцюга, а з іншого, – стабілізують макромолекулу полімерної сірки.

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що приєднання макромолекули сірки до *p*-бензохінону, переважно відбувається за зв'язками C=C:



Перебіг процесів полімеризації істотно залежить від температури середовища. Тому надалі досліджували вплив температури середовища на головні показники процесу кислотного розкладу натрію тіосульфату: вихід продукту і вміст полімерної сірки у ньому.

Встановлено, що у разі застосування нітратної кислоти із збільшенням концентрації хінгідрону від 1 до 5 г/дм³ в інтервалі температур 25...65 °С вихід продукту зменшується. Максимальний вихід продукту (58 %) досягається за концентрації хінгідрону в діапазоні 1...3 моль/дм³ і температур в області 60...75 °С. Подальше зростання температури призводить до зменшення виходу продукту, який за 85 °С становить 38 % за концентрації хінгідрону 5 г/дм³ (рис. 2, *a*). Вміст полімерної модифікації у продукті сягає максимуму (80 %) за температури 25 °С. Подальше зростання температури супроводжується зменшенням вмісту полімерної складової у продукті, який за 85 °С становить 49 % за концентрації хінгідрону 5 г/дм³ (рис. 4). Зольність одержаної полімерної сірки < 1 %.

Отримані результати можна пояснити тим, що зі збільшенням концентрації хінгідрону в розчині утворюються короткі лінійні фрагменти сірки, які взаємодіють із нітратною кислотою як окисником. Це призводить до зменшення загального виходу отриманого продукту:



За низьких значень концентрації хінгідрону утворюються довші й стабільніші ланцюги сірки, що призводить до збільшення виходу продукту (рис. 3).

Зі збільшенням температури швидкість реакції розкладу тіосульфату нітратною кислотою зростає, що призводить до збільшення локальної концентрації атомів сірки. Це вказує на те, що в інтервалі температур 20–65 °С швидкість основної реакції є більшою, ніж швидкість реакції взаємодії нітратної кислоти з низькомолекулярними фрагментами. За подальшого збільшення температури у реакційному об'ємі збільшується кількість коротких лінійних фрагментів через термодеструкцію довгих ланцюгів: збільшується швидкість побічної реакції, і, як наслідок, – зменшується вихід продукту та вміст полімерної складової у ньому (рис. 2, *б*).

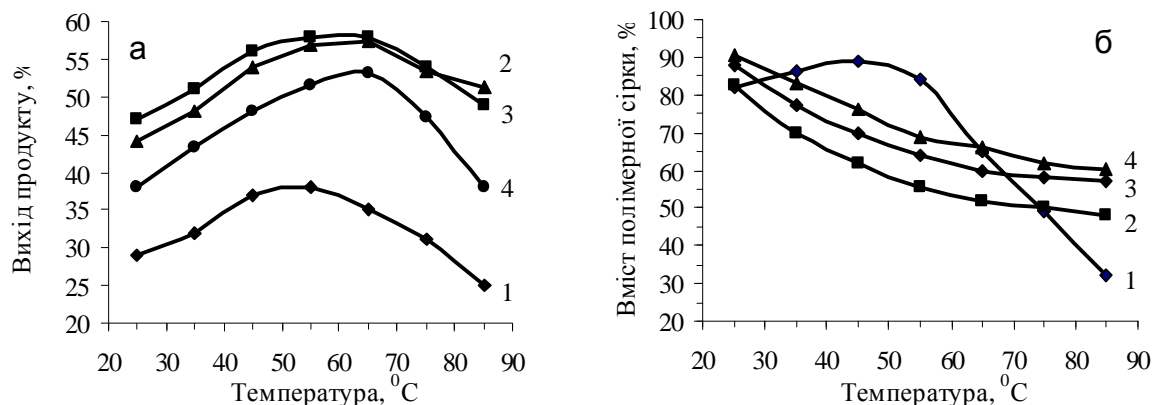


Рис. 2. Залежність виходу продукту (а) і вмісту полімерної сірки у ньому (б) від температури: кислотний агент – нітратна кислота; концентрація хінгідрону, г/дм³: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5

Оскільки хінгідрон є добрим стабілізатором полімерних ланцюгів, то із збільшенням концентрації хінгідрону у розчині зростає ймовірність стабілізації макромолекул сірки, що призводить до утворення сірки із вищим вмістом полімерної складової.

Одержана полімерна сірка – дрібнодисперсний продукт коричневого кольору з поганою адгезією.

Встановлено, що у разі застосування до розкладу натрію тіосульфату розчину хлоридної кислоти зі збільшенням температури до 55 °C вихід продукту монотонно зростає, і досягає максимального значення 92,5 % за концентрації хінгідрону 5 г/дм³ (рис. 3, а). Подальше зростання температури на вихід продукту майже не впливало.

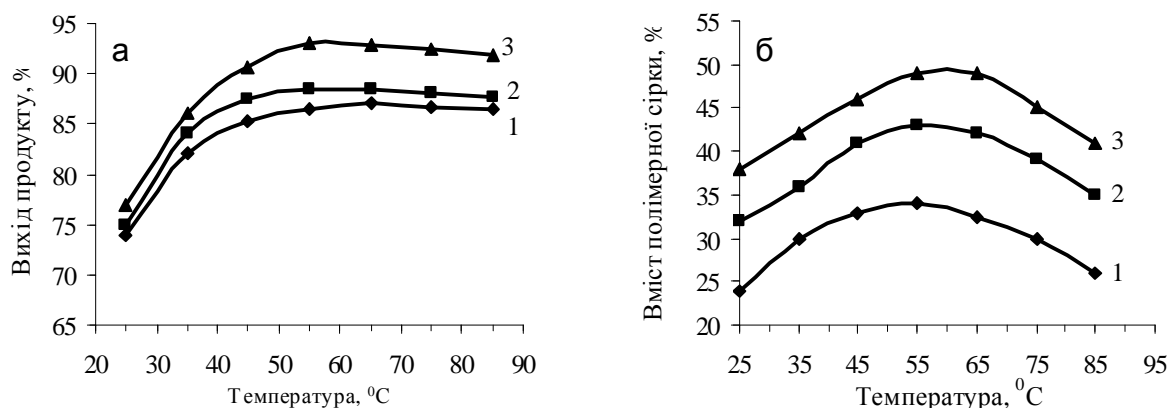


Рис. 3. Залежність виходу продукту (а) і вмісту полімерної сірки у ньому (б) від температури: кислотний агент – хлоридна кислота; концентрація хінгідрону, г/дм³: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5

Вміст полімерної складової у продукті монотонно зростає до 55 °C, досягаючи 59 % за концентрації хінгідрону 5 г/дм³ (рис. 3, б). Це пояснюється тим, що із ростом температури зростала ймовірність стабілізації макромолекул сірки аніон-радикалами семіхінону та іонами Хлору, що призводило до утворення сірки із високим вмістом полімерної складової.

Подальше зростання температури призводило до зменшення вмісту полімерної складової у продукті, ймовірно, внаслідок часткової термодеструкції макромолекул.

Одержана сірка – дрібнодисперсний продукт світлокоричневого, коричневого кольору з поганою адгезією.

Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено, що хінгідрон та його компоненти беруть участь у стабілізації макромолекул полімерної сірки. Наприклад, піки в області 1638 см⁻¹ можна зарахувати

до валентних коливань зв'язків С=C в ароматичних сполуках, пік в області 1437–1456 см⁻¹ характеризує деформаційні коливання С-Н-зв'язків ароматичного кільця, слабкий пік в області 2820–2850 см⁻¹ також характерний ароматичним С-Н зв'язком (2849 см⁻¹), розмитий пік в області 1580–1618 см⁻¹ може свідчити про наявність С=C-зв'язків ароматичних кілець, для яких характерний максимум за 1613 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням. Максимуми в області 1475–1497 та 1457–1464 см⁻¹, ймовірно, відповідають валентним коливанням ароматичних зв'язків С-С-зв'язків ($\lambda^1_{c-c} = 1481 \text{ см}^{-1}$, $\lambda^2_{c-c} = 1458 \text{ см}^{-1}$). Отже, отримані дані вказують на наявність у зразках полімерної сірки фрагментів ароматичної структури.

Виявлено, що у зразках полімерної сірки присутні також фрагменти хіноїдної структури. Це підтверджується наявністю відповідних рефлексів, які загалом відповідають характерним: інтенсивний пік в області 1640–1680 см⁻¹ свідчить про наявність карбонільної групи С=О, для якої також характерний пік за 1654–1680 см⁻¹ ($\lambda_{c=O} = 1669 \text{ см}^{-1}$); слабо виражений пік в області 3050–3080 см⁻¹ – для С-Н-зв'язків хіноної групи (для неї характерний слабкий пік за 3077 см⁻¹). Варто зауважити, що існує накладання та перекривання смуг поглинання вуглекислого газу повітря, які не відфільтрувалися зі смугами поглинання деяких груп та зв'язків.

Отже, наявність у зразках полімерної сірки фрагментів ароматичних ядер (гідрохінонів) та хіноних структур свідчить, що відповідні складові хінгідрону як молекулярного комплексу хінону й гідрохінону перебувають у складі макромолекул сірки.

Висновки. Виконаними дослідженнями встановлено, що хінгідрон, який міститься у відпрацьованому поглинальному розчині, що утворився під час очищення сірководневих газів хінгідронним методом, загалом позитивно впливає на формування полімерної сірки під час кислотного розкладу натрію тіосульфату. Тому доцільно його не вилучати з рідких відходів, а коригувати вміст хінгідрону у розчині, завдяки чому досягати високого виходу продукту та вмісту полімерної складової у ньому.

1. Знак З. О., Оленич Р. Р. Фізико-хімічні властивості каучукових композицій, вулканізованих полімерною сіркою // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2016. – Т. 52, № 3, – С. 99–104.
2. Знак З. О., Гелеш А. Б., Гуглич С. І. Утилізація тіосульфатних розчинів з одержанням нерозчинної сірки // Вісник ДУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 1997. – № 333. – С. 19–21.
3. Яворський В. Т., Знак З. О., Гелеш А. Б. Отримання стабілізованої полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату // Вісник ДУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 1999. – № 361. – С. 11–15.
4. Знак З. О., Оленич Р. Р. *Synthesis and Properties of Oligomers Based on Quinhydrone* // Сучасні напрямки в хімії, біології, фармації та біотехнології: моногр. / гол. ред. В. Новиков. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – С. 220–226.