

зменшення ступеня вилучення  $\text{Ca}^{2+}$  в розчин. Це, безумовно, позитивно вплине на подальше перероблення одержаного розчину в безхлоридне калійне добриво (покращиться якість добрива, зменшиться інкрустація теплообмінних поверхонь під час випарювання розчину тощо). Тому в промислових умовах реалізації процесу саме 15 %-й розчин хлоридної кислоти можна рекомендувати для розчинення лангбейнітового концентрату.

**Висновки.** Кінетичні дослідження розчинення лангбейнітового концентрату у водних розчинах хлоридної кислоти дали можливість визначити оптимальні умови здійснення цього процесу, а саме: вміст  $\text{HCl}$  у початковому розчині 15 мас. %, тривалість розчинення 9–10 хв. Одержані дані будуть використані нами у розробленні технологічного режиму і технологічної схеми процесу розчинення лангбейнітового концентрату у водному розчині хлоридної кислоти.

1. Здановский А.Б. *Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции.* – Л.: Госхимиздат, 1956. – 220 с. 2. Грошев Ю.Л., Фурман А.А., Барыбин В.Н. и др. *Растворимость сульфата калия в водных растворах хлористого водорода // Хим. пром-ть.* – 1980. – № 9. – С. 568. 3. Перекупко Т.В., Пічка Л. *Дослідження процесу екстрагування хлоридних мінералів з полімінеральної калійної руди // Тез. доп. 61 Студентської наук.-техн. конф. Нац. Ун-ту “Львівська політехніка”.* – Львів, 2003. – С. 86–87. 4. Перекупко Т.В., Пічка Л.І. *Екстрагування хлоридних мінералів з полімінеральної калійної руди у водно-спиртовому розчиннику // Зб. наук. пр. Міжнар. наук.-практ. конф. “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин”.* – Черкаси, 27–29 травня 2004. – С. 118–119. 5. *Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье.* – М.: Химия, 1973. – С. 71–74. 6. Скуг Д., Уэст Д. *Основы аналитической химии: Пер. с англ.* – М.: Мир, 1979. – С. 398–399.

УДК 661.21

В.Т. Яворський, З.О. Знак, Д.С. Баранович  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ВПЛИВ ШВИДКОСТІ ПОДАЧІ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ НА ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ІЗ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ В ЗАКРИТІЙ СИСТЕМІ

© Яворський В.Т., Знак З.О., Баранович Д.С., 2005

Досліджено вплив швидкості подачі натрію тіосульфату на одержання полімерної сірки внаслідок кислотного розкладу натрію тіосульфату в закритій системі, вихід цільового продукту, його основні характеристики, якісний і кількісний склад рідкої і газоподібної фаз. Механізм участі газового компонента  $\text{SO}_2$  під час утворення сірки.

**Influence of speed of submission of sodium thiosulphate on reception of polymeric sulfur owing to acid decomposition sodium thiosulphate in the closed system, an yield of a target product, his basic characteristics, qualitative and quantitative structure of liquid and gaseous phases is investigated. The mechanism of participation of gas component  $\text{SO}_2$  during formation of sulfur.**

Останніми роками швидкими темпами розвивається гумово-технічна галузь промисловості. Одним з головних компонентів, які покращують якість гуми, є полімерна сірка. Обсяги вітчизняного виробництва полімерної модифікації сірки є дуже малими. Методи її виробництва енергомісткі і ґрунтуються в основному на перетворенні готових товарних продуктів. Тому актуальною є проблема розроблення нових методів одержання полімерної сірки.

Новим методом, який не тільки може задовольнити потреби у полімерній сірці, але й вирішити головну проблему сьогодення – екологічну, є метод одержання полімерної модифікації сірки із натрію тіосульфату, який у великих кількостях накопичився на різноманітних підприємствах України.

У літературі описано принципову можливість одержання полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату у відкритій системі [1, 2]. Але при цьому половина сірки втрачається з SO<sub>2</sub>, який виділяється під час реакції. Перед нами постало завдання повернути цей кислотний агент у сферу реакції.

Метою роботи було одержання полімерної сірки у закритій системі внаслідок кислотного розкладу натрію тіосульфату. Важливу роль у цьому процесі відіграє швидкість подачі натрію тіосульфату. Тому досліджено вплив швидкості подачі на вихід продукту, вміст полімерної модифікації сірки в одержаному продукті, якісний і кількісний склад сірковмісних рідкофазних і газоподібних продуктів реакції. Крім того, постає завдання підтвердити ймовірний механізм участі газової компоненти під час одержання полімерної сірки із натрію тіосульфату в закритій системі.

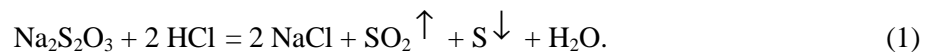
**Методика виконання роботи і обговорення результатів.** Експерименти проводились на установці, головним елементом якої був термостатований футерований зсередини реактор з мішалкою. Реактор оснащений пробовідбірником для газової фази, манометром і термопарою.

У реактор завантажувався розчин хлоридної кислоти об'ємом 39 мл з концентрацією 430 г/л і з напірної ємності з постійною швидкістю подавали 100 мл розчину натрію тіосульфату з концентрацією 390 г/л під певним тиском. Температуру в реакторі підтримували такою, що дорівнює 50 °С.

Після закінчення процесу аналізували газову фазу на вміст H<sub>2</sub>S і SO<sub>2</sub>, а рідку – на вміст іонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, S<sub>x</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

Отриманий маточний розчин витримували упродовж доби в термостаті за температури 35–37 °С [3]. Після чого відділяли цільовий продукт і висушували за температури 35–37 °С [1]. Отриманий продукт аналізували на вихід і вміст полімерної модифікації сірки в ньому за стандартними методиками.

Розклад натрію тіосульфату хлоридною кислотою описують такою сумарною реакцією:



Одержано такі залежності:

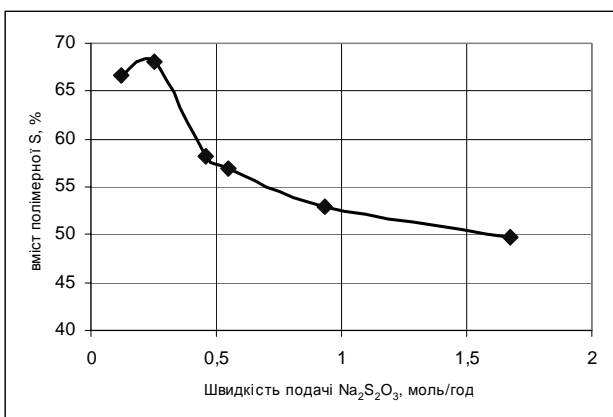


Рис. 1. Вплив швидкості подачі тіосульфату на вихід полімерної сірки

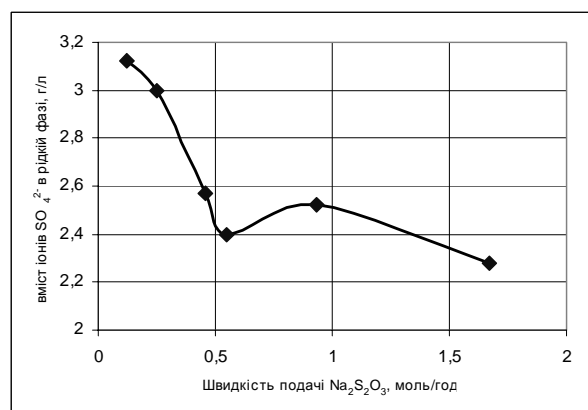


Рис. 2. Вплив швидкості подачі натрію тіосульфату на вміст іонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> у рідкій фазі

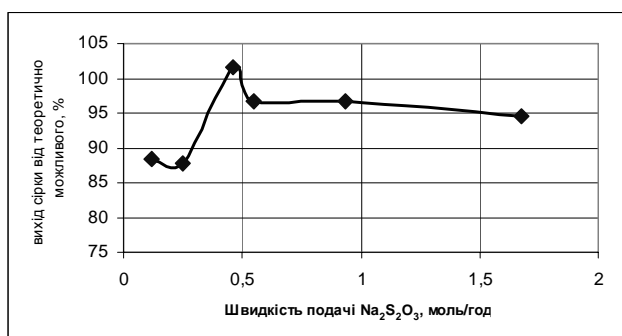


Рис. 3. Вплив швидкості подачі натрію тіосульфату на вихід сірки

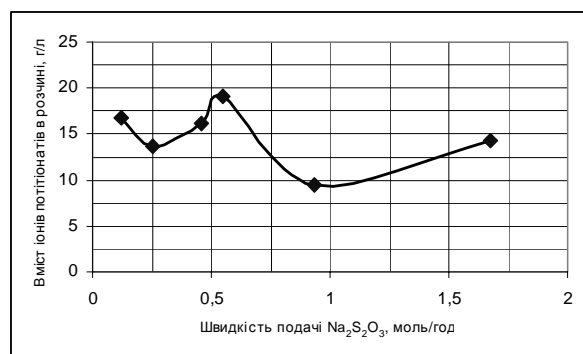


Рис. 4. Вплив швидкості подачі тіосульфату на вміст іонів політіонатів у рідкій фазі

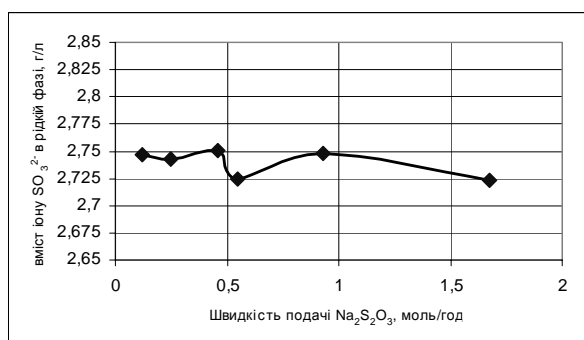


Рис. 5. Вплив швидкості подачі натрію тіосульфату на вміст іонів  $SO_3^{2-}$  у рідкій фазі

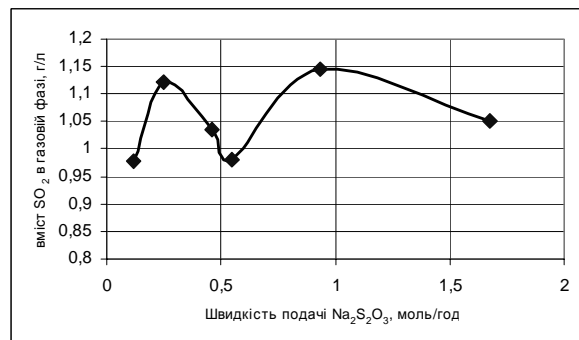


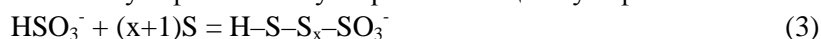
Рис. 6. Вплив швидкості подачі тіосульфату на вміст  $SO_2$  у газовій фазі

Враховуючи кількісний і якісний аналіз, запропоновано ймовірну систему послідовних реакцій, які пояснюють утворення іонів  $SO_4^{2-}$ , політіонатів і  $S^{2-}$  у рідкій фазі:

1. Гідратація сірки (IV) оксиду, який утворюється за реакцією (1):



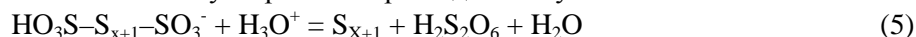
2. Взаємодія сірки з гідрогенізованим сульфат-іоном з утворенням вищих сульфонатів:



3. Взаємодія сульфонат-іона з тіосульфат-іоном з утворенням політіонат-іонів:



4. Гідроліз іона політіонових кислот з утворенням сірки і дитіоніту:



5. Диспропорціонування дитіоніту з утворенням сульфат-іона і оксиду сірки, який надалі знову гідратується за реакцією (2):



Згідно з одержаними результатами бачимо, що вміст полімерної сірки змінюється неоднозначно і досягає максимуму за швидкості подачі 0,25 моль/год. Високий вміст полімерної сірки збігається з низьким виходом сірки (рис. 3). За малої швидкості подачі утворюється дрібнодисперсна сірка, яка легше і швидше буде взаємодіяти з сульфат-іоном за реакцією (3), згідно з якою відбувається розчинення сірки і перехід її в інші форми (полімерну сірку) за реакціями (4)–(5). Інтенсивний перебіг цих реакцій підтверджується високим вмістом сульфат-іонів (рис. 2), які утворюються за реакцією (6). І йде певний розподіл сірки між політіонатами (рис. 4) і  $SO_2$  (рис. 6).

Із збільшенням швидкості подачі до 0,45–0,55 моль/год спостерігається різке збільшення виходу сірки і зменшення вмісту полімерної модифікації в ній. Різке збільшення виходу можна пояснити агломеруванням сірки, яка вже важче розчиняється за реакцією (3). Погіршується стабілізація полімерної сірки, внаслідок чого зменшується вміст полімерної модифікації сірки. За

цієї швидкості подачі спостерігається низький вміст сульфат-іонів у розчині і  $\text{SO}_2$  в газовій фазі, що свідчить про повільний перебіг (6) реакції, і водночас високий вміст політіонатів, що свідчить про швидке протікання (4) реакції. Вірогідно, що зменшення вмісту полімерної сірки відбувається також у результаті повільного перебіг (5) реакції, тобто повільний перебіг (6) реакції є наслідком повільного перебігу (5).

З наступним збільшенням швидкості подачі до 0,93 моль/год продовжується зменшення вмісту полімерної сірки, а вихід практично не змінюється. За цієї швидкості подачі утворюється великий агломерат сірки, у результаті чого стабілізація полімерної сірки відбувається ще гірше і погано розчиняється сірка за реакцією (3). Наслідком повільного перебігу (3) реакції є сповільнення (4)–(6) реакцій, що підтверджується низьким вмістом політіонатів і сульфат-іонів, які утворюються за реакціями (4) і (6), відповідно. Водночас спостерігається вищий вміст  $\text{SO}_2$  у газовій фазі, що свідчить про сповільнення реакції (2), яке є наслідком зменшення кислотності середовища і зменшення швидкості (3) реакції, тобто рівновага (2) реакції зміщується в бік  $\text{SO}_2$ .

За високої швидкості подачі – 1,67 моль/год утворюються вже багато агломератів сірки, які легше розчиняються за реакцією (3), що підтверджується невеликим спаданням виходу сірки. Відповідно зростає швидкість (4) реакції, що підтверджується зростанням вмісту політіонатів у розчині. Швидкості (5) і (6) реакцій залишаються низькими, що характеризується низьким вмістом сульфат-іонів і зменшенням вмісту полімерної сірки. Оскільки зростає швидкість (3) реакції, то і швидкість (2) реакції так само буде зростати, що підтверджується зменшенням вмісту  $\text{SO}_2$  у газовій фазі, яка гідратується за (2) реакцією.

Для підтвердження запропонованого механізму і наших тверджень складено матеріальний баланс в кожній точці за сірковмісними компонентами (див. таблицю).

### Матеріальний баланс за сіркою

Швидкість подачі $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , моль/год	ПРИХІД		ВИТРАТА		
	Стаття приходу за S	г	Стаття витрат за S	г	%
1	2	3	4	5	6
0,12	Тіосульфат	15,08	Сірка $\text{S}_8$	2,14	15,7
			Полімерна сірка	4,3	31,7
			$\text{SO}_3^{2-}$	0,36	2,65
			$\text{SO}_4^{2-}$	0,4	2,95
			$\text{SO}_2$	1,96	14,45
			Політіонати	4,42	32,55
	Всього	15,08	Всього	13,58	100
Відносна похибка, %			9,93		
0,25	Тіосульфат	15,23	Сірка $\text{S}_8$	2,25	17,03
			Полімерна сірка	4,39	33,23
			$\text{SO}_3^{2-}$	0,36	2,73
			$\text{SO}_4^{2-}$	0,39	2,95
			$\text{SO}_2$	2,24	16,96
			Політіонати	3,58	27,1
	Всього	15,28	Всього	13,21	100
Відносна похибка, %			13,24		
0,46	Тіосульфат	15,23	Сірка $\text{S}_8$	2,14	15,7
			Полімерна сірка	4,3	31,7
			$\text{SO}_3^{2-}$	0,36	2,65
			$\text{SO}_4^{2-}$	0,4	2,95
			$\text{SO}_2$	1,96	14,45
			Політіонати	4,42	32,55
	Всього	15,23	Всього	13,58	100

1	2	3	4	5	6
	Відносна похибка, %			2,61	
0,55	Тіосульфат	15,23	Сірка S <sub>8</sub>	2,25	17,03
			Полімерна сірка	4,39	33,23
			SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,36	2,73
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,39	2,95
			SO <sub>2</sub>	2,24	16,96
			Політїонати	3,58	27,1
	Всього	15,23	Всього	13,21	100
	Відносна похибка, %			2,95	
0,93	Тіосульфат	15,38	Сірка S <sub>8</sub>	3,28	22,12
			Полімерна сірка	4,56	30,75
			SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,36	2,44
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,33	2,21
			SO <sub>2</sub>	2,07	13,96
			Політїонати	4,23	28,52
	Всього	15,38	Всього	14,83	100
	Відносна похибка, %			16,45	
1,67	Тіосульфат	15,46	Сірка S <sub>8</sub>	3,21	21,72
			Полімерна сірка	4,23	28,62
			SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,35	2,37
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,31	2,1
			SO <sub>2</sub>	1,66	11,23
			Політїонати	5,02	33,96
	Всього	15,46	Всього	14,78	100
	Відносна похибка, %			11,67	

**Висновок.** Проведеними дослідженнями встановлено що оптимальною швидкістю подачі натрію тіосульфату за температури 50 °С і початкового тиску 3 атм. є 0,3–0,5 моль/год. Крім того, підтверджено запропонований механізм участі газового компоненту SO<sub>2</sub> під час утворення сірки і підтверджено, що газова фаза бере участь у цьому процесі.

1. Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б. Отримання стабілізованої полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату // Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". – 1999. – № 361. – С. 11–15. 2. Зеновій Знак, Андрій Гелеш, Сергій Гуглич. Одержання полімерної сірки кислотним розкладом тіосульфату натрію // Шоста наукова конференція "Львівські хімічні читання – 97". – 1997. – С. 190. 3. Гелеш А.Б., Яворський В.Т., Знак З.О. Залежність деяких показників одержання полімерної сірки з Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від концентрації кислоти // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2001. – № 426. – С. 183–186.