

параметрових рівнянь / Тези доп. Всеукр. конф. з аналітич. хім. 15–17 вер. 1998. Ужгород. 3. Полюжнин І.П., Гончарова Л.М., Макітра Р.Г., Ятчишин Й.Й. Використання принципу лінійності вільних енергій для прогнозування утримування сполук в умовах високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) // Доп. НАН України. Математика, природознавство, технічні науки. 2000. № 5. С.155–159. 4. Reichardt C. Solvent Polarity. What is it and how can we measure it? // Вест. Харьк. ун-та. Хімія. 1999. Вып.3(26). С.9–16. 5. Leahy D.E., Carr P.W., Pearlman R.S., Taft R.W., Kamlet M.J. Linear Solvation Energy Relationships. A Comparison of Molar Volume and Intrinsic Molecular Volume as Measures of the Cavity Term in Reversed Phase Liquid Chromatography. -Chromatographia, Vol.21, № 8, August, 1986. P.473–477. 6. Griffiths T.R., Pugh D.C. Correlations among Solvent Polarity Scales, Dielectric Constant and Dipole Moment and a Means to Reliable Predictions of Polarity Scale Values from Current Data. Coordination Chemistry Reviews. V.29. 1979. P.129–211 7. Макітра Р.Г., Пиріє Я.Н., Кивелюк Р.Б. Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ // Деп. ВИНТИ 29.01. 1986. № 628-В86. Львов, 1986. 33 с. 8. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М., 1988.

УДК 661.21.06

А.Б. Гелеш

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ РЕАГЕНТІВ НА ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ

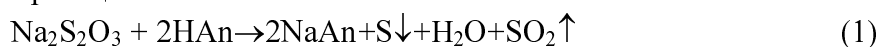
© Гелеш А. Б., 2000

Досліджено вплив співвідношення $N_{\text{HNO}_3} : N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ на вихід продукту, вміст полімерної модифікації у ньому та її термостабільність.

Inquired into correlation influence $N_{\text{HNO}_3} : N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ on product going out, contents of polymeric modification in it, but her thermal steadiness.

Велика потреба промисловості у сировинних ресурсах та загострення екологічних проблем зумовлюють необхідність застосування нових технологій. Особливо бажаним для таких процесів є використання як основної сировини відходів інших виробничих процесів. Тому поширення набувають нетрадиційні методи отримання необхідних для промисловості продуктів, зокрема полімерної сірки. Сировиною для отримання полімерної сірки можуть бути відхідні тіосульфатні розчини хінгідронного очищення сірководневмісних газів.

Полімерна сірка утворюється в процесі кислотного розкладу тіосульфату, що проходить за такою сумарною реакцією:

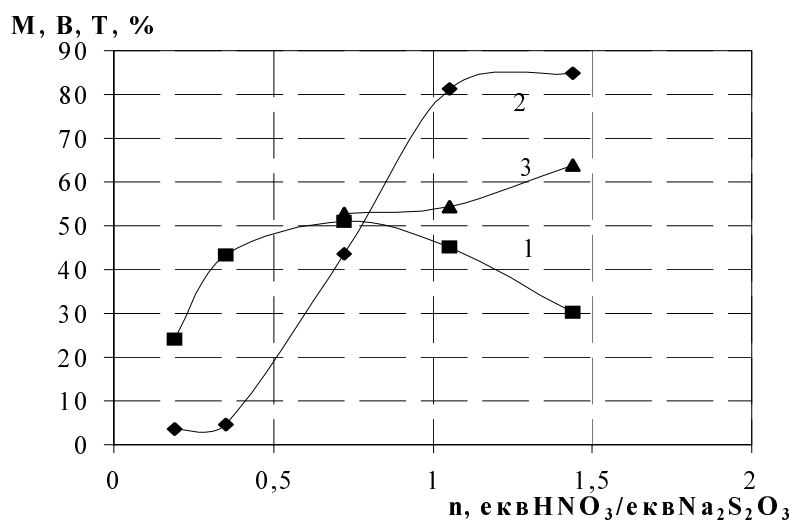


де HAn – кислота.

Отримана сірка є сумішшю алотропів: полімерної модифікації (нерозчинної в сірководнеці) і розчинних модифікацій (переважно ромбічної).

У результаті попередніх досліджень [1–6] було отримано залежність виходу продукту і вмісту в ньому полімерної модифікації від ряду технологічних параметрів. Встановлено, що визначальний вплив на кінетику процесу кислотного розкладу натрію тіосульфату чинить природа кислоти. Так, з HCl реакція проходить швидко, з досить значним вмістом полімерної модифікації у продукті (37–40%). У випадку застосування інших кислот (H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH) швидкість реакції (1) зменшується, тому 100%-ий вихід продукту досягається протягом тривалого часу, при цьому стрімко падає вміст полімерної модифікації.

Винятком із загальної закономірності розкладу натрію тіосульфату є взаємодія Na₂S₂O₃ з нітратною кислотою: при високій швидкості перебігу процесу вихід продукту незначний (приблизно 40%), проте вміст полімерної модифікації значно вищий (82–86%). Низький вихід продукту можна пояснити відмінністю механізму розкладу натрію тіосульфату при застосуванні HNO₃. Отже, сумарна реакція (1) не буде адекватно описувати процес взаємодії Na₂S₂O₃ з HNO₃, як наслідок – співвідношення HAn : Na₂S₂O₃ буде іншим. Тому було проведено дослідження для виявлення впливу співвідношення реагентів (HNO₃ : Na₂S₂O₃) на вихід продукту і вміст полімерної модифікації у ньому. Додатково проводили випробування отриманої полімерної сірки на важливу товарну характеристику – термостабільність. Загальний вихід сірки визначено гравіметрично і подано у масових відсотках від теоретичної кількості продукту за реакцією (1). Вміст полімерної модифікації у продукті визначали ваговим методом після екстракції розчинної форми толуолом за температури 353К. Стандартна методика визначення термостабільності полягає у витримуванні полімерної сірки в середовищі толуолу за температури 378К протягом 15 хв. Вміст полімерної сірки та її термостабільність подано у масових відсотках від кількості продукту та полімерної модифікації, відповідно. Результати досліджень подано у вигляді графіка залежності виходу, М (крива 1); вмісту полімерної модифікації, В (крива 2) та її термостабільності Т (крива 3) від еквівалентного співвідношення $N_{\text{HNO}_3} : N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, n.



Вплив співвідношення реагентів на процес кислотного розкладу натрію тіосульфату

Характер отриманих кривих можна пояснити, виходячи з того, що розклад тіосульфату з утворенням сірки відбувається через проміжну стадію: утворення солей політіонових кислот. Ймовірно, процес проходить за такою реакцією [7]:



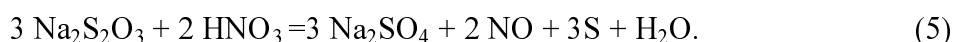
Низькі значення n і, як наслідок, нестача кислоти сприяє стійкості солей політіонових кислот, тобто низькому виходу продукту (крива 1). Зростання кількості кислоти призводить до подальшого зменшення рН середовища і, відповідно, зсуву рівноваги системи у бік утворення політіонових кислот. Порівняно з солями, стійкість політіонових кислот є значно меншою і вони швидко розкладаються, утворюючи сірку, тобто загальний вихід сірки зростає. Проте, за певного співвідношення $\text{HNO}_3 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,7–1,4) буде проходити побічна реакція взаємодії утвореної сірки з нітратною кислотою, що призведе до зменшення кількості продукту



У результаті перебігу реакцій (2, 3) утворюється гомологічний ряд політіонатів, вміст сірки в яких коливається у широких межах. Коли значення співвідношення n у межах 0,3–0,4 (крива 2), то утворюються політіонати з незначним вмістом сірки. Це є передумовою утворення циклічних алотропів сірки і низького вмісту макромолекул полімерної сірки у продукті (приблизно 4%). Збільшення співвідношення з 0,4 до 1,05 супроводжується стрибкоподібним підвищенням вмісту полімерної модифікації у продукті до 82%. Подальше зростання кількості кислоти не призводить до таких відчутних змін. Такий характер залежності пояснюється існуванням критичної кількості атомів сірки в ланцюгах політіонатів, нижче якої утворення полімерної сірки неможливе.

Крім того, було проведено аналіз маточного розчину. Виявлено, що в маточнику іони NO_3^- відсутні, а кількість іонів SO_4^{2-} перевищує теоретично можливу згідно з реакцією (4). Тобто сумарна реакція (1) неадекватно відображає процес розкладу натрію тіосульфату нітратною кислотою.

Проаналізувавши отримані результати, з високим ступенем достовірності можна стверджувати, що процес розкладу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нітратною кислотою описується рівнянням (4) і такою реакцією:



Встановлено, що термостабільність полімерної сірки зростає із збільшенням співвідношення n . Це пояснюється тим, що зростання кількості макромолекул полімерної сірки сприяє прискоренню кристалізації полімерної модифікації у системі полімерна сірка – розчинні алотропи сірки. Утворюється кристалічна ґратка, в якій роль проміжних ланок виконують кристаліти, до складу яких входять ланки декількох макромолекул. Це запобігає виникненню локальних флуктуацій енергії, які викликають розрив полімерних ланцюгів з подальшою реверсією в ромбічну модифікацію. Тому, чим вищий ступінь кристалічності полімерної сірки, тим більша її термостабільність.

Отримані рівняння викреслюють подальші напрямки дослідження процесу розкладу тіосульфатних розчинів з отримання полімерної сірки із заданими технологічними властивостями.

1. Знак З.О., Гелеш А.Б., Гуглич С.І. Утилізація тіосульфатних розчинів з одержанням нерозчинної сірки // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1997. № 333. С. 19–21. 2. Знак З., Гелеш А., Гуглич С. Одержання полімерної сірки кислотним розкладом тіосульфату

натрію // 6-а наук. конф. "Львівські хімічні читання - 97". 1997. С. 190. 3. Яворський В. Т., Знак З. О., Гелеш А. Б. Отримання стабілізованої полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1999. № 361. С. 11–15. 4. Яворський В., Знак З., Гелеш А. До питання про можливий механізм кислотного розкладу натрію тіосульфату з отриманням полімерної сірки // 7-а наук. конф. "Львівські хімічні читання - 99". 1999. С. 33. 5. Яворський В. Т., Знак З. О., Гелеш А. Б. Дослідження стабільності полімерної модифікації сірки // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 2000. № 395. С. 9–11. 6. Яворский В.Т., Гелеш А.Б., Знак З.О. Утилизация отработанных поглотительных тиосульфатных растворов с получением полимерной серы. Спб., 2000. 7. Meyer. *Sulfur, Energy, and Environment*. Amsterdam – Oxford – New York. 1977.

УДК 620.197.

М.С. Хома^{*}, А.В. Залузець^{*}, О.М. Колтун, О.В. Вольватенко
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин
^{*} Фізико-механічний інститут ім.Г.В.Карпенка НАН України

КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ ГАРЯЧИХ ПОКРИТЬ НА ОСНОВІ ЦИНКУ ТА АЛЮМІНІЮ

© Хома М.С., Залузець А.В., Колтун О.М., Вольватенко О.В., 2000

Випробування гарячих покриттів на основі Zn, Zn-5% Al та Zn-55% Al-1,6% Si в 3%-му розчині NaCl та у воді з водогону показали, що легування алюмінієм знижує швидкість корозії.

It has been shown that doping by Al of hot dip galvanized covering on basis of Zn, Zn-5% Al and Zn-55% Al-1,6% Si in 3%-solution NaCl and in water–pipe decreases of corrosion rate.

Одним з основних методів захисту металоконструкцій від атмосферної корозії є нанесення гарячих цинкових та цинк-алюмінієвих покриттів. Для порівняння їх захисної дії проводять випробування на кліматичних станціях або в камерах тепла й вологи за спеціальними програмами [1]. Але це вимагає багато часу. Прискорені дослідження на корозійну тривкість найчастіше ґрунтуються на електрохімічних підходах. Для моделювання корозійних процесів, що протікають на металах у прибережних смугах можна використовувати розчини хлоридів або воду з водогону. Мета цієї роботи: порівняння захисних властивостей гарячих покриттів на основі цинку та алюмінію у різних водних розчинах.

Матеріали та методи досліджень. Випробування проводили на пластинчастих зразках із сталі 08кп із гарячими покриттями: GALFAN фірми NAGDA (на основі Zn–5%Al) виробництва США, а також на одержаних The Polish Galvanizers Society GALVALUME (на основі Zn–55%Al-1.6%Si), ALUZAN (на основі чистого Al). Корозійну тривкість цих покриттів порівнювали із традиційним цинковим покриттям. Товщина усіх покриттів становила 15 – 20 мкм.