

3. Кійко О.А. Калібрування-шліфування деревностружкових плит жорсткими абразивними інструментами: Монографія. – Львів: Вид. дім "Панорама", 2004. – 235 с.

4. Кійко О.А. Ідентифікація розподілу товщини деревностружкової плити// Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-техн. праць. – Львів: УкрДЛТУ. – 2002, вип. 12.2. – С. 172-176.

УДК 661.21 *Аспір. Д.С. Баранович; проф. В.Т. Яворський, д-р техн. наук; доц. З.О. Знак, канд. техн. наук – НУ "Львівська політехніка"*

ВПЛИВ ТИСКУ НА ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ У ЗАКРИТІЙ СИСТЕМІ ВНАСЛІДОК КИСЛОТНОГО РОЗКЛАДУ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

Досліджено вплив початкового тиску у системі на процес кислотного розкладу натрію тіосульфату у закритій системі з утворенням полімерної сірки, вихід цільового продукту, основні його характеристики, якісний і кількісний склад газової і рідкої фаз. Уточнено механізм участі SO_2 у процесі одержання полімерної сірки у закритій системі.

Doctorate D.S. Baranovych; Prof. V.T. Yavorskij; doc. Z.O. Znak – NU "L'vivs'ka Politekhnik"

Influence of pressure on reception of polymeric sulfur as a result of acid decomposition of sodium thiosulphate in the closed system

Influence of initial pressure in system on process of acid disintegration of sodium thiosulphate in the closed system with formation of polymeric sulfur, an output of a target product, its basic characteristics, qualitative and quantitative structure of gas and liquid phases is investigated. The mechanism of participation SO_2 during reception of polymeric sulfur in the closed system is refine.

Екологічна проблема, яка зумовлена накопиченням відходів на багатьох підприємствах, є однією з головних екологічних проблем сьогодення. На підприємствах накопичені величезні кількості відходів, котрі не утилізуються. Зокрема, на нафтопереробних, коксохімічних підприємствах накопичені відходи тіосульфатів, котрі можна використати як сировину для одержання такого цінного продукту, як полімерна сірка. Завдяки своїм специфічним властивостям полімерна модифікація сірки знайшла широке застосування в гумово-технічній промисловості як вулканізуючий агент.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одержання полімерної сірки із натрію тіосульфату досліджена недостатньо. Показано лише принципову можливість одержання полімерної сірки із натрію тіосульфату внаслідок кислотного розкладу натрію тіосульфату [1]. Чіткого механізму участі SO_2 у процесі кислотного розкладу натрію тіосульфату у закритій системі немає. Існують лише загальні теорії кислотного розкладу тіосульфатів [2].

Постановка проблеми. У роботах [1,3] авторами досліджено процес одержання полімерної модифікації сірки на модельних розчинах у відкритій реакційній системі.

Внаслідок кислотного розкладу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ виділяється SO_2 , в результаті чого половина введеної у систему сірки з натрієм тіосульфатом виводиться зі сфери реакції. Тобто, крім втрати сірки, постає екологічна проблема і виникає потреба у складних очисних спорудах. Теоретично газова фаза могла би

брати участь у формуванні макромолекули полімерної сірки. Наслідком участі газової фази у процесі кислотного розкладу натрію тіосульфату могло би бути збільшення виходу продукту і зменшення кількості шкідливих викидів, що по-своєму полегшило би подальшу утилізацію SO_2 .

Очевидно, що істотний вплив на перебіг такого процесу має тиск у реакційній системі. Тому потрібно дослідити вплив початкового тиску у системі на вихід продукту і вміст полімерної модифікації сірки в ньому, якісний і кількісний склад рідкофазних і газоподібних продуктів реакції, що дало б змогу уточнити механізм участі газової фази у процесі утворення сірки.

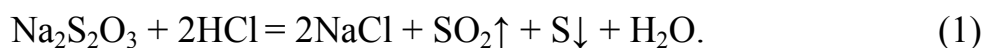
Мета роботи – визначення впливу тиску на перебіг процесів у закритій системі $\text{HCl-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, вихід цільового продукту, вміст полімерної модифікації в одержаному продукті, якісний і кількісний склад рідкої і газової фаз.

Методика виконання роботи. Дослідження проводили на установці, яка складалась з декількох елементів: термостатованого футерованого фторопластом реактора зі змішувачем і напірної ємності. Під тиском з напірної ємності зі швидкістю 0,01 моль/хв. подавали розчин натрію тіосульфату з концентрацією 390 г/л у реактор з хлоридною кислотою з концентрацією 430 г/л. Реактор споряджений термопарою, манометром і пробовідбірником для аналізу газової фази на вміст сірковмісних компонентів. Взаємодія $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і HCl відбувалась за постійної температури, рівній 50 °C.

Після закінчення процесу відбирали проби і проводили аналіз газової фази на вміст H_2S і SO_2 , і рідкої фази на вміст іонів SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} . Маточний розчин з твердою фазою, який залишився після реакції, витримували за температури 35 °C протягом 1 доби. Через добу цільовий продукт відділяли від маточника фільтруванням за допомогою фільтра Шотта при вакуумуванні, промивали дистильованою водою до досягнення нейтральної реакції промивних вод і підсушували. Остаточну досушували сірку у сушильній шафі за температури 35 °C. Отриманий продукт аналізували на вміст полімерної сірки за стандартними методиками.

Дослідження проводили за наступних початкових тисків у системі: 0,05; 0,3; 0,4; 0,5; 0,53 МПа.

Обговорення результатів. Розклад натрію тіосульфату хлоридною кислотою описується наступною сумарною реакцією:



На рис. 1 показано зміну тиску у системі з часом у ході реакції.

На рис. 1 для кожного початкового тиску зображено по дві залежності: а – це реальна зміна тиску у системі одержана експериментально; б – теоретично розрахований тиск, без абсорбції виділеного за рівнянням (1) SO_2 . Як видно з рисунку, існує велика різниця між експериментально отриманими даними і тиском який би мав створитись без абсорбції SO_2 . Одержані залежності вказують на постійне поглинання SO_2 , який виділяється у процесі реакції і мав би збільшувати тиск у системі різко, і за кількості поданого тіосульфату кількістю 0,2 моль тиск у системі мав би бути у 4 рази більшим за експериментально отримані дані.

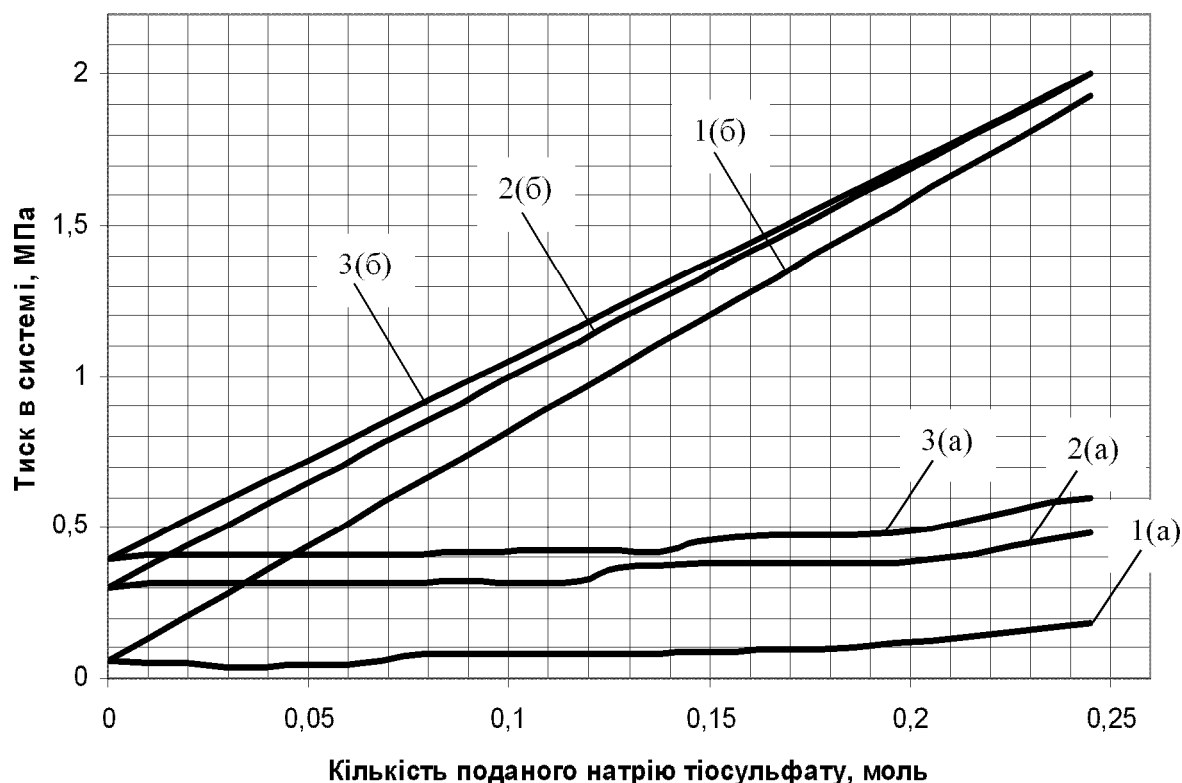


Рис. 1. Зміна тиску у системі з часом у ході реакції ($n(\text{HCl}) = 0,46$ моль). Криві:
 1 – за початкового тиску 0,05 МПа; 2 – за початкового тиску 0,3 МПа;
 3 – за початкового тиску 0,4 МПа

Крім того, спостерігаються невеличкі спади тиску, які найвірогідніше вказують на збільшення швидкості абсорбції газової фази. Відразу після спаду спостерігається швидке зростання тиску у системі. Цей скачок ймовірно свідчить про перебіг певних процесів у рідкій фазі за участю політіонових кислот. Зауважено, що із зростанням початкового тиску у системі, цей скачок тиску відбувається при додаванні більших кількостей розчину натрію тіосульфату, що свідчить про те, що збільшення тиску у системі, змінює швидкість перебігу процесів у системі $\text{HCl} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Тобто можна зробити висновок, що утворений SO_2 бере участь у процесах, які відбуваються в рідкій фазі. Подальші дослідження були спрямовані на уточнення механізму його перетворення. Для цього проводився кількісний аналіз газової і рідкої фаз після закінчення досліджень. Одержані закономірності зображені на рис. 2-6.

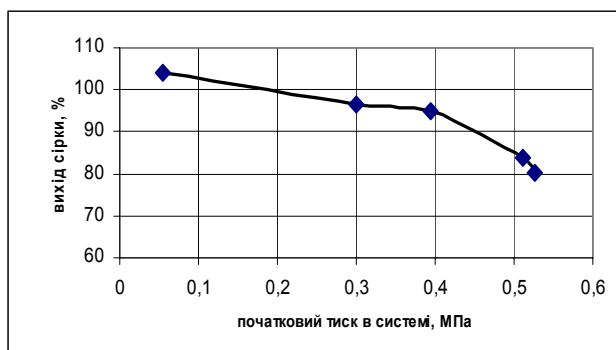


Рис. 2. Вплив початкового тиску у системі на вихід сірки

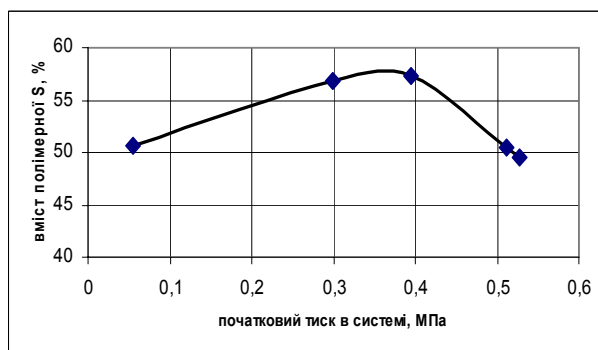


Рис. 3. Вплив початкового тиску в системі на вміст полімерної сірки

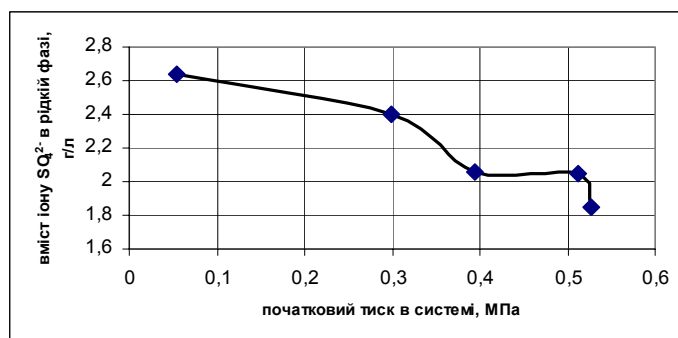


Рис. 4. Вплив початкового тиску у системі на вміст іонів SO_4^{2-} в рідкій фазі

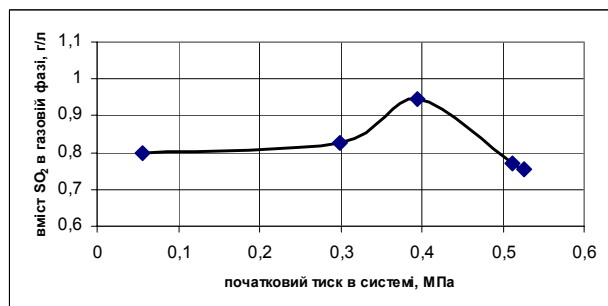


Рис. 5. Вплив початкового тиску в системі на вміст SO_2 в газовій фазі

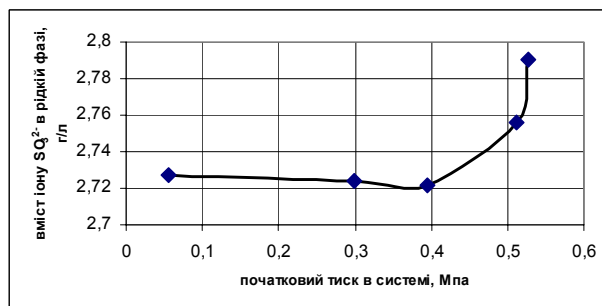


Рис. 6. Вплив початкового тиску в системі на вміст іонів SO_3^{2-} в рідкій фазі

Щоб переконатись у достовірності одержаних результатів, складено матеріальний баланс за сіркою в точці за створеного початкового тиску у системі 0,512 МПа (табл.)

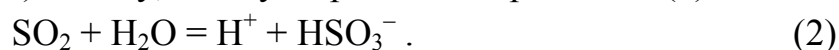
Табл. Матеріальний баланс за сіркою за початкового тиску у системі 0,512 МПа

ПРИХІД		ВИТРАТА		
Стаття приходу S	г	Стаття витрат S	г	%
Тіосульфат	14,47	Сірка ромбічна	3,19	23,6
		Полімерна S	3,33	24,6
		SO_3^{2-}	0,36	2,65
		SO_4^{2-}	0,26	1,95
		SO_2	1,66	12,3
		Політїонати	4,73	35,0
Всього	14,47	Всього	13,53	100
Похибка, %		6,48		

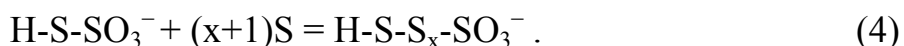
На основі матеріального балансу можна стверджувати про достовірність одержаних результатів.

Як видно з рис. 2, вихід сірки зменшується із збільшенням початкового тиску у системі і спостерігається максимум вмісту полімерної модифікації в інтервалі 0,3-0,4 МПа. Можна припустити, що зростання вмісту полімерної модифікації сірки в інтервалі 0,05-0,4 МПа є наслідком багатостадійного перетворення газової фази, яка повертається у сферу реакції надлишковим тиском і бере участь у формуванні макромолекул полімерної модифікації сірки. На базі одержаних закономірностей запропонуємо механізм участі газової фази (сірки (IV) оксиду) у процесі одержання полімерної сірки:

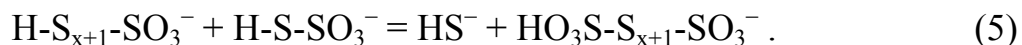
1. Гідратація сірки (IV) оксиду, який утворюється за реакцією (1):



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



3. Взаємодія сульфонат-іону з тіосульфат-іоном з утворенням політіонат-іонів і іонів сульфідів, котрі на відміну від відкритої системи, спостерігаються в незначній кількості у відхідних газах:



Утворений сульфід-іон взаємодіє з сільфід-іоном з утворенням іонів політіонових кислот:



4. Гідроліз іону політіонових кислот з утворенням різних форм сірки і дитіоніта:



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



Зі збільшенням початкового тиску зростає швидкість реакції (2) і як наслідок реакцій (3-5), в результаті чого за реакцією (3-4) зростає швидкість розчинення утвореної сірки, чим і пояснюється зменшення виходу сірки і збільшення вмісту полімерної модифікації в ній (за реакцією (3) розчиняється лише ромбічна сірка). Поряд з цим, вміст іонів SO_4^{2-} в рідкій фазі (рис. 4) із збільшенням тиску до 0,4 МПа – зменшується, що пояснюється зміщенням рівноваги реакції (8) вбік дитіонітів, оскільки в результаті цієї реакції виділяється газова фаза.

Найвірогідніше відбувається накопичення іонів політіонових кислот за реакцією (6), оскільки сповільнення реакції (8) призводить до накопичення дитіонітів у розчині і зміщення рівноваги реакції (7) вбік політіонатів.

Тобто, з одного боку, відбувається розчинення утвореної ромбічної сірки за реакцією (3), що зумовлює зменшення загального виходу, і збільшення вмісту полімерної модифікації сірки, оскільки ромбічна сірка вступає у взаємодію. З іншого боку, відбувається накопичення політіонат-іонів і сповільнення їх розкладу за реакцією (5) з утворенням полімерної і ромбічної сірки.

Вміст SO_2 в газовій фазі (рис. 5) до тиску 0,4 МПа зростає, при подальшому збільшенні тиску – зменшується. За початкових тисків реакційної системи вищих за 0,4-0,45 МПа в реакційній системі високі кінцеві тиски (0,92-0,94 МПа) і відбувається скраплення SO_2 (згідно довідникових даних за температури 48-50⁰С і тиску 0,8-0,85 МПа відбувається зрідження SO_2), що підтверджується різким зменшенням вмісту SO_2 (рис. 5) і різким збільшенням вмісту іонів SO_3^{2-} в рідкій фазі (рис. 6).

Наслідком скраплення SO_2 є різке зменшення загального виходу сірки (рис. 1), вмісту полімерної модифікації в ній (рис. 3) і накопичення іонів політіонових кислот (таблиця), оскільки швидкість реакцій (7-8) є невисока, що

підтверджується стабільним вмістом іонів SO_4^{2-} в рідкій фазі в інтервалі початкових тисків 0,4-0,52 МПа (рис. 3).

Висновок. Проведеними дослідженнями встановлено, що максимальний вихід сірки і вміст полімерної модифікації в ній за температури 48-50⁰С досягається за початкового тиску 0,35-0,4 МПа. Встановлено, що процес утворення полімерної сірки проходить через стадії з утворенням політіонатів.

Література

1. Гелеш А.Б., Яворський В.Т., Знак З.О. Залежність деяких показників одержання полімерної сірки з $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ від концентрації кислоти// Вісник НУ "Львівська політехніка". – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2001, № 426. – С. 183-186.

2. Вольнский Н.П. Тиосерная кислота. Политионаты. Реакция Вакенродера. – М.: Наука. 1971. – 78 с.

3. Знак Зеновій, Гелеш Андрій, Гуглич Сергій. Одержання полімерної сірки кислотним розкладом тіосульфату натрію// Шоста наукова конференція "Львівські хімічні читання – 97". – Львів. – 1997. – С. 190.