

УДК 546.224–31:547.262–304.2

Р. Е. Хома^{1,2}, А. А. Шестака¹, А. А. Эннан¹, В. О. Гельмбольдт^{1,3}¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082, Украина. E-mail: eksvar@ukr.net²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина. E-mail: rek@onu.edu.ua³Одесский национальный медицинский университет,
Валиховский пер., 2, Одесса, 65082, Украина

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА СЕРЫ(IV) С ЭТАНОЛАМИНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

На основании результатов редокс- и кондуктометрического изучения взаимодействий в системах оксид серы (IV) — этаноламины (Am) — вода установлен ионный состав, образующихся продуктов, что подтверждает ранее полученные данные рН-метрии. Показано, что образованию «ониевых» сульфитов отвечают положения первых максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых титрования, а гидро- и пиросульфитов — вторых минимумов на дифференциальных редоксметрических кривых.

Ключевые слова: оксид серы(IV), этаноламины, водные растворы, «ониевые» сульфиты, гидросульфиты и пиросульфиты.

Настоящая работа выполнена в развитие систематических исследований в области разработки теоретических основ улавливания кислых газов органическими основаниями [1]. Ранее установлено [2–7], что перспективными хемосорбентами SO₂ являются водные растворы этаноламинов (Am) и их карбоксилатов.

Как показано [6, 7], при титровании водных растворов Am газообразным оксидом серы (IV) первый максимум на дифференциальных рН-метрических кривых наблюдается при мольном соотношении SO₂ : Am = 1,0 : 2,0, а второй — 0,9 : 1,0 (C_{Am} = 0,050 ÷ 0,20 моль/л). Наблюдаемое отклонение положения второго максимума на указанных кривых в сторону меньшего от ожидаемого эквимольного соотношения реагентов, как и в случае УФ-спектрофотометрических исследований систем «SO₂ — Am — H₂O» при C_{Am} = (5÷50)·10⁻⁵ моль/л [8], объяснено нами [6, 7] сосуществованием в области второй точки стехиометричности гидросульфит- и пиросульфит-ионов.

Целью настоящей работы являлось уточнение стехиометрии продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с этаноламинами в водных растворах с использованием независимых методов редокс- и кондуктометрии. Указанные данные интересны не только с точки зрения общетеоретических представлений о химизме сорбционных процессов, но и в плане оценки и прогнозирования поглотительной емкости азотсодержащих хемосорбентов по SO₂.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали моноэтаноламин (МЭА), метилмоноэтаноламин (ММЭА), диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА) и триэтаноламин (ТЭА) (Merck «for synthesis»).

Судя по данным [6, 7], в условиях избытка основания метод рН-метрии достаточно информативен для того, чтобы судить о стехиометрии образующихся в системах $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$ соединений. В области сосуществования сульфитов, гидро- и пиросульфитов состав образующихся комплексов может быть определен методом кондуктометрии (измеряемая электропроводность является функцией концентрации и подвижности ионов), однако более достоверную информацию позволяет получить метод редоксметрии [9, 10]: при этом фиксируется изменение окислительно-восстановительного потенциала, обусловленное переходом окиссоединений серы (IV) (сульфит и гидросульфит) в окиссоединения серы (VI) (пиросульфит). Точку стехиометричности определяют по положению минимумов на дифференциальных кривых редоксметрического титрования.

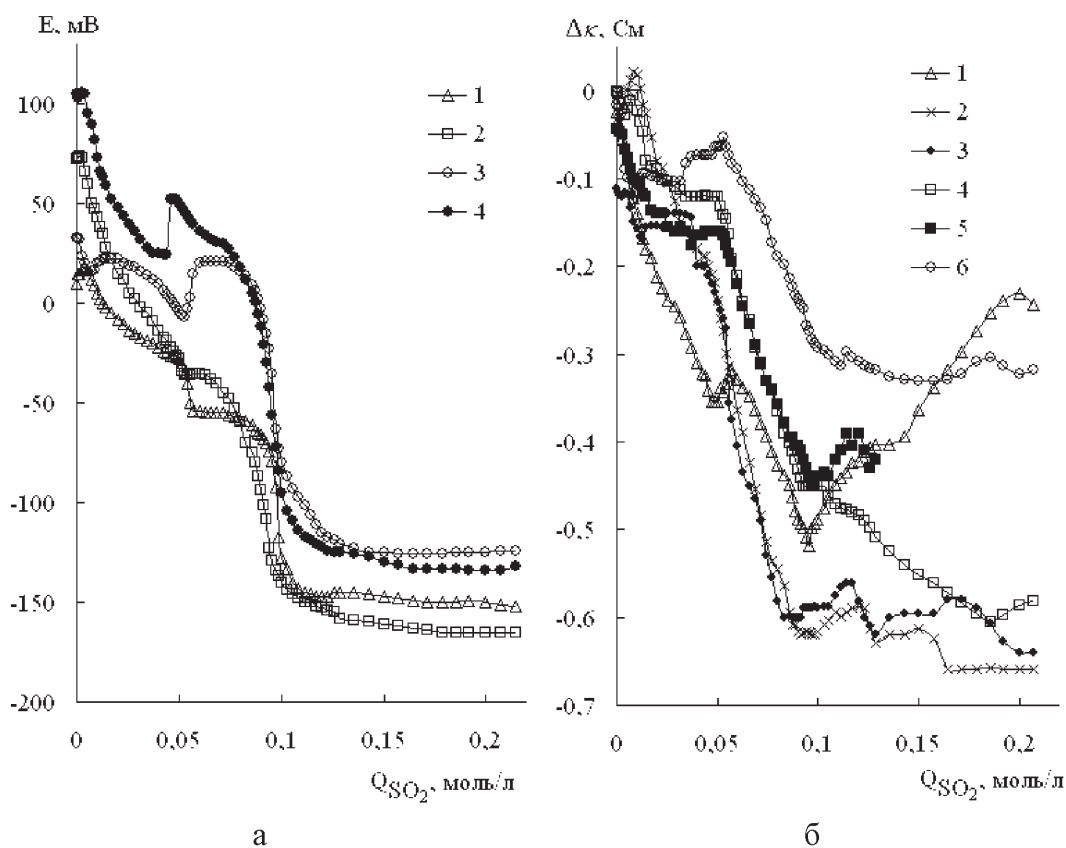
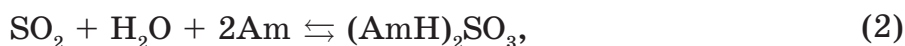
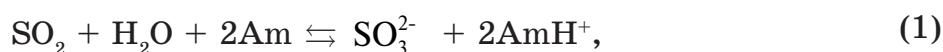


Рис. 1. Редоксметрические (а) и кондуктометрические (б) кривые титрования водного раствора МЭА SO_2 . $C_{\text{МЭА}}^0 = 0,1$ моль/л. Т (К): 273 — 1; 278 — 2б; 283 — 3б; 293 — 2а, 4б; 303 — 3а, 5б; 313 — 4а, 6б. $\Delta\kappa = \kappa_3 - \kappa_2 - \kappa_1$ (κ_1 — удельная электропроводность (См/м) системы МЭА — H_2O ; κ_2 — удельная электропроводность (См/м) системы SO_2 — H_2O ; κ_3 — удельная электропроводность (См/м) системы SO_2 — МЭА — H_2O); Q_{SO_2} — концентрация поглощенного оксида серы (IV), моль·л⁻¹

Редоксметрическое и хронокондуктометрическое титрование водных 0,1 моль/л растворов названных Ам осуществляли при 273–313 К, как описано в работах [9–11]. Количество вступившего в реакцию SO_2 контролировали йодометрически [12] по методу Шенигера [13].

Как следует из рис. 1а, на интегральных редоксметрических кривых титрования присутствуют два скачка, которым соответствуют минимумы на дифференциальных кривых (см., например, рис. 2).

Положение минимумов на дифференциальных редоксметрических кривых (рис. 2 и табл. 1) совпадает в первом приближении с положением максимумов на соответствующих рН-метрических кривых [6]. Причем, первый минимум соответствует мольному соотношению $SO_2 : Am \cong 1,0 : 2,0$ — образованию при $pH > 7,0$ этаноламмонийных сульфитов $(AmH)_2SO_3$ (I) в результате процессов (1–3) [7]:



Второй экстремум (минимум) соответствует соотношению $SO_2 : Am = 1,0 : 1,0$ — образованию этаноламмонийных гидросульфитов $(AmH)HSO_3$ (II) и пиросульфитов $(AmH)_2S_2O_5$ (III), вследствие протекания процессов (4–6) при $pH > 7$ и (7–11) при $pH < 7$ [6, 7]:

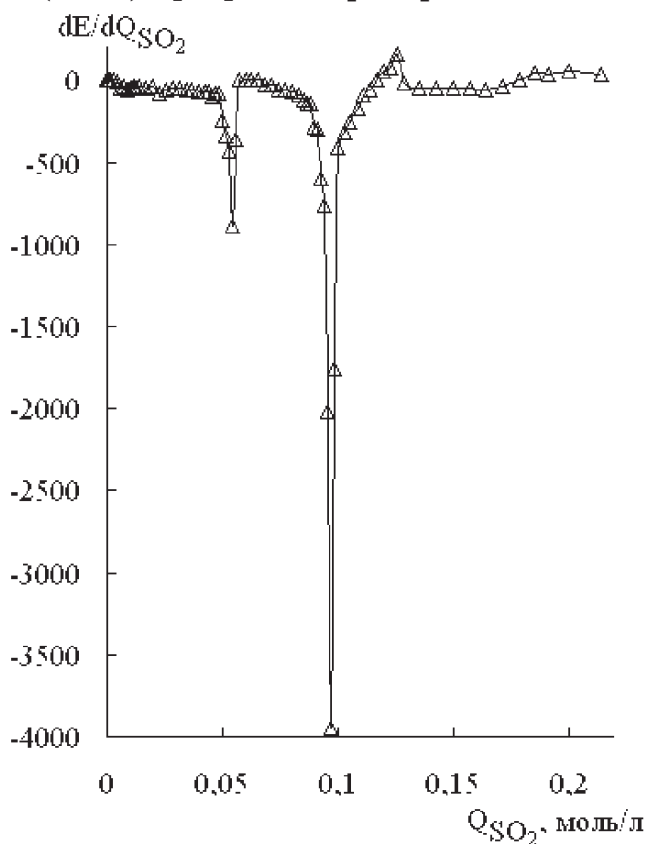


Рис. 2. Дифференциальная редоксметрическая кривая титрования водного раствора МЭА SO_2 при 273 К. $C^0_{MЭА} = 0,1$ моль/л

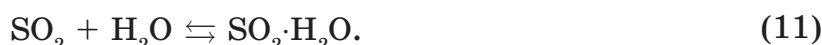
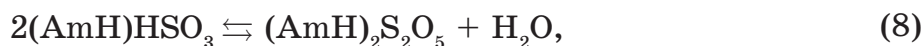
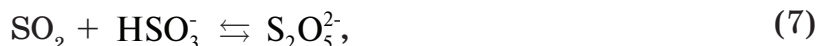


Таблица 1

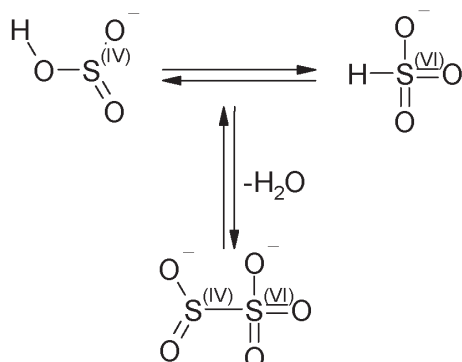
Положения минимумов на дифференциальных редоксметрических кривых титрования 0,1 моль/л растворов этаноламинов оксидом серы(IV)

Т, К	I-ый минимум			II-ой минимум		
	SO ₂ : Am	E, мВ	dE/dpQ(SO ₂)	SO ₂ : Am	E, мВ	dE/dpQ(SO ₂)
моноэтаноламин						
273	1,0 : 2,0	-50,0	-886,4	1,0 : 1,0	-128,0	-1760
293	1,0 : 2,0	-30,0	-333,6	1,0 : 1,0	-136,5	-1930
303	1,0 : 2,0	-4,0	-158,7	1,0 : 1,0	-63,0	-4351
313	1,0 : 2,0	50,0	-158,8	1,0 : 1,0	-72,0	-2490
диэтаноламин						
293	1,0 : 1,8	-3	-621	1,0 : 1,0	-80	-4732
313	1,0 : 1,8	38	-195	1,0 : 1,0	-69	-3277
N-метилдиэтаноламин						
293	1,0 : 2,0	-4	-263	1,0 : 1,0	-70	-4160
313	1,0 : 2,0	57	-270	1,0 : 1,0	25	-4538
триэтаноламин						
293	1,0 : 1,8	-15	-182	1,0 : 1,0	-98	-2503
313	1,0 : 1,8	32	-88	1,0 : 1,0	-60	-1440

Отметим, что в точке, соответствующей второму максимуму на дифференциальных рН-метрических кривых титрования Am прекращает вести себя в качестве брэнстедовского основания (SO₂ : Am = 0,9÷1,0 : 1,0 [6, 7]). Последующее понижение рН обусловлено только процессом (9).

Ход редоксметрических кривых при рН < 7 можно объяснить следующим образом. Присутствие в системе SO₂ — H₂O ионов, содержащих серу

различной валентности IV (сульфит и гидросульфит) и VI (пиросульфит), вызывает изменение окислительно-восстановительного потенциала в системе [14]:



Содержание сульфонат-ионов в системе $SO_2 - H_2O$ пренебрежимо мало [15] и вышеуказанное изменение потенциала должно описываться уравнением Нернста (12):

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[S_2O_5^{2-}]}{[HOSO_2^-]}, \quad (12)$$

где E и E^0 — равновесный и стандартный электродный потенциал пары $S_2O_5^{2-} / HOSO_2^-$, соответственно; R — универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); T — абсолютная температура, К ; n — изменение заряда на атоме S (2); F — число Фарадея (96490 Кл/моль).

С учетом того, что в состав соединения II входят гидросульфит-ионы и протонированная форма Am, а в соединение III — пиросульфит-ионы и протонированная форма Am, уравнение Нернста приобретает вид (13) при $0,05 \leq Q_{SO_2} \leq 0,10$ моль/л для системы $SO_2 - Am - H_2O$.

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \lg \frac{[S_2O_5^{2-}]}{[HOSO_2^-]} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{C_{K_{III}}}{C_{K_{II}}}, \quad (13)$$

где $C_{K_{II}}$ и $C_{K_{III}}$ — равновесные концентрации соединений II и III, соответственно.

Увеличение значения окислительно-восстановительного потенциала системы с ростом Q_{SO_2} от 0,05 до 0,10 моль/л (рис. 1а) при $pH < 7$ [6], очевидно, с учетом данных [9] связано с относительным увеличением содержания пиросульфит-ионов (или соединения II) по сравнению с гидросульфит-ионы (или — III). Уменьшение значения E , наоборот, — относительным увеличением содержания гидросульфит-ионов и соединения II относительно содержания пиросульфит-ионов и соединения III, соответственно.

В конце второго скачка при молярном соотношении $SO_2 : Am = 1,2 \div 1,3 : 1,0$ завершается процесс (9), что согласуется с ранее полученными нами результатами [7]. Дальнейшее связывание SO_2 обусловлено его гидратацией (11) с реализацией комплекса $SO_2 \cdot H_2O$ за счет донорно-акцепторного $S \leftarrow O$

связывания (рассчитанное значение энергии образования $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 0,84 кДж/моль) [16]. При этом, по-видимому, происходит самоорганизация структуры воды в условиях высокой кислотности среды ($\text{pH} < 2,40$ [6, 7]) и дополнительная гидролитическая диссоциация «сернистой кислоты» с образованием ионов гидроксония не происходит.

Положению экстремумов на дифференциальных рН- [6] и редоксметрических кривых (рис. 1а) соответствуют изломы на кривых $\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ (рис. 1б, табл. 2).

Отрицательные значения $\Delta\kappa$ (рис. 1б, табл. 2) указывают на образование слабодиссоциированных комплексов в системах $\text{SO}_2 - \text{МЭА} - \text{H}_2\text{O}$ [10]. При этом для системы с МЭА относительное уменьшение удельной электропроводности $\Delta\kappa$ (рис. 1б) с ростом содержания оксида серы (IV) вплоть до 0,050 моль/л при 273 и 278 К (рис. 1б; кривые 1, 2) вызвано образованием сульфита моноэтаноламмония, а на участках $0,057 < Q_{\text{SO}_2} < 0,100$ моль/л при 273 (рис. 1б; кривая 1) и $0,050 < Q_{\text{SO}_2} < 0,100$ моль/л при 278 К (рис. 1б; кривая 2) — образованием гидро- и пиросульфита моноэтаноламмония. При остальных температурах проведения эксперимента (283, 293, 303, 313 К) (рис. 1б; кривые 3–6) образование вышеуказанных малодиссоциированных соединений или ионов с меньшей подвижностью сопровождается относительным уменьшением значения $\Delta\kappa$. Участки кривых (рис. 1б, 3), для которых наблюдается увеличение значений $\Delta\kappa$, соответствуют накоплению соединений, отличающихся большей степенью диссоциации [17]. Стационарные участки на кривых $\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ (рис. 1б) обусловлены тем, что накопление оксида серы (IV) в системах $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$ не сопровождается изменением степени диссоциации образуемых «ониевых» комплексов или их подвижности.

Концентрационные зависимости $\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ для остальных систем имеют вид, аналогичный обнаруженному для растворов с МЭА. Поэтому в данной работе приведены лишь характеристики изломов на кондуктометрических кривых титрования, соответствующие образованию соединений (I) — (III) (табл. 2).

Положения максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых титрования для МЭА, ДЭА, МДЭА и ТЭА [6] в первом приближении совпадают с положениями минимумов на дифференциальных редоксметрических кривых (табл. 1) и положениями изломов на кривых зависимостей $\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ (рис. 1б, табл. 2).

Из хода интегральных редоксметрических кривых (рис. 1а) однозначную информацию о составе образующихся соединений получить не удастся, хотя они характеризуются определенными экстремумами. Состав образующихся «ониевых» сульфитов, гидросульфитов и пиросульфитов определяется положением максимумов на дифференциальных рН-метрических кривых титрования, минимумов — дифференциальных редоксметрических кривых (рис. 2). Отметим, что данные кондуктометрического титрования ($\Delta\kappa = f(Q_{\text{SO}_2})$ зависимости) в целом согласуются с результатами потенциометрии.

Таблица 2

Характеристики изломов на кондуктометрических кривых титрования 0,1 моль/л растворов этаноламинов оксидом серы(IV)

Т, К	$SO_2 : Am$	Δk	$SO_2 : Am$	Δk
моноэтаноламин				
273	1,0 : 2,0	-0,35	1,0 : 1,0	-0,52
278	1,0 : 2,0	-0,18	1,0 : 1,0	-0,62
283	1,0 : 2,0	-0,20	1,0 : 1,0	-0,59
293	1,0 : 2,0	-0,12	1,0 : 1,0	-0,45
303	1,0 : 2,0	-0,16	1,0 : 1,0	-0,44
313	1,0 : 2,0	-0,06	1,0 : 1,0	-0,31
диэтаноламин				
293	1,0 : 2,0	-0,31	1,0 : 1,0	-0,69
313	1,0 : 2,0	-0,13	1,0 : 1,0	-0,37
N-метилдиэтаноламин				
293	1,0 : 2,0	-0,17	1,0 : 1,0	-0,53
313	1,0 : 2,0	-0,11	1,0 : 1,0	-0,33
триэтаноламин				
293	1,0 : 2,0	-0,48	1,0 : 1,0	-0,85
313	1,0 : 2,0	-0,18	1,0 : 1,0	-0,42

Обращает на себя внимание факт отклонения от стехиометрии «ониевых» сульфитов (1,0 : 2,0) в экспериментах методом редоксметрии, а также гидросульфитов и пиросульфитов (1,0 : 1,0) в экспериментах методом рН-метрии. По нашему мнению, во втором случае отклонения от ожидаемого состава комплексов могут быть связаны с реализацией равновесия:



что, очевидно, вызывает изменение ионной силы раствора (фоновые электролиты в данной работе не используются). Это, вероятно, приводит к заметному изменению активности ионов H^+ при сравнительно малом изменении концентраций гидросульфит- и пиросульфит-ионов.

Таким образом, состав образующихся «ониевых» сульфитов определяется положением первого максимума на дифференциальных рН-метрических кривых титрования при мольном соотношении $SO_2 : Am = 1,0 : 2,0$, а гидро- и пиросульфитов — второго минимума на дифференциальных редоксметрических кривых ($SO_2 : Am = 1,0 : 1,0$). Экстремумам на дифференциальных потенциометрических кривых титрования водных растворов этаноламинов оксидом серы(IV) отвечают изломы на кондуктометрических кривых $\Delta k = f(Q_{SO_2})$, что согласуется с результатами [9]. Результаты настоящей

работы могут оказаться полезными при разработке методов санитарной очистки воздуха от оксида серы(IV), регенерации хемосорбентов и утилизации продуктов сорбции.

Список литературы

1. Эннан А. А. Координационные соединения четырехфтористого кремния и гидрофториды азотсодержащих оснований: Дисс. ... докт. хим. наук. — Одесса, 1975. — 381 с.
2. *Pat. 3904735 USA*, NC 423/242.7. Process for the selective removal of sulfur dioxide from effluent gases / G. R. Atwood, R. J. Blake, K. F. Butwell, D. A. Dunnery; Publ. 09.09.1975.
3. *Pat. 4363791 USA*, NC 423/242.7. Alkanolaminium carboxylate solvents for selective SO₂ absorption / H. L. Trentham, J. H. Crow, F. C. Boston; Publ. 14.12.1982.
4. Хома Р. Е., Нікітін В. І., Гавриленко М. І. Сорбція діоксиду сірки водними розчинами азотовмісних основ та їх регенерація // Вісник ОНУ. Хімія. — 2000. — Т. 5, № 5. С. 39–44.
5. Яворський В. Т., Савчук Л. В., Берт Е. С., Оленіч Р. Р. // Сб. научных трудов Международной научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». — Одесса, 2001. — Т. 2. — С. 312–315.
6. Хома Р. Е., Шестака А. А., Гельмбольдт В. О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы(IV) с водными растворами этаноламинов // Вопросы химии и химической технологии. — 2009. — № 5. — С. 86–89.
7. Хома Р. Е., Шестака О. О., Гельмбольдт В. О. Взаимодействие оксида серы(VI) с водными растворами моноэтаноламина // Вісник ОНУ. — 2010. — Т. 15, № 12. — С. 26–34.
8. Березіна Л. П., Нікітін В. І., Сохраненко Г. П. Вивчення складу, стійкості комплексів оксиду сірки (IV) з етаноламінами в водних та неводних середовищах // Вісник Одеського національного університету. — 1998. — Т. 5, № 2. — С.16–18.
9. Хома Р. Е., Гавриленко М. И. Анионные комплексы — продукты взаимодействия в системах «SO₂ — карбамид (ацетамид) — H₂O» // Журн. общ. химии. — 2010. — Т. 80, № 5. — С. 729–734.
10. Хома Р. Е., Шестака А. А., Сохраненко Г. П., Гавриленко М. И., Гельмбольдт В. О. Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде // Журн. прикл. химии. — 2011. — Т. 84, № 1. — С. 18–24.
11. Хома Р. Е., Гавриленко М. И., Нікітін В. И. Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // Ж. общ. химии. — 2005. — Т. 75, № 5. — С. 771–777.
12. Кельман Й. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М.: Химия, 1965. — С. 200.
13. Климова В. А. Основные методы анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 104 с.
14. Романенко С. А. Компонентный состав водных растворов оксида серы (IV): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Л., 1986. — 31 с.
15. Horner D. A., Connick R. E. *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25. N 14. P. 2414.
16. Li W.-K., McKee M. L. Theoretical study of OH and H₂O addition to SO₂ // *J. Phys. Chem.A.* — 1997. — V.101. — N50. — P. 9778–9782.
17. Худякова Т. А., Крешков А. П. Кондуктометрический метод анализ. — М.: Высшая школа, 1975. — 207 с.

Р. Є. Хома^{1,2}, О. О. Шестака¹, А. А. Еннан¹, В. О. Гельмбольдт^{1,3}

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
Міністерства освіти та науки України і НАН України,

вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082, Україна. E-mail: eksvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна. E-mail: rek@onu.edu.ua

³Одеський національний медичний університет,

Валіховський пров., 2, Одеса, 65082, Україна

ПРО СКЛАД ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ОКСИДУ СІРКИ(IV) З ЕТАНОЛАМІНАМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Резюме

На підставі результатів редокс- і кондуктометричного вивчення взаємодій у системах оксид сірки(IV) — етаноламіни (Am) — вода встановлено іонний склад, утворених продуктів, що підтверджує раніше отримані дані рН-метрії. Показано, що утворенню «онієвих» сульфітів відповідають положення перших максимумів на диференціальних рН-метричних кривих титрування, а гідро- і піросульфітов — других мінімумів на диференціальних редоксметричних кривих.

Ключові слова: оксид сірки(IV), етаноламіни, водні розчини, «онієві» сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти.

R. E. Khoma^{1,2}, A. A. Shestaka¹, A. A. Ennan¹, V. O. Gelmboldt^{1,3}

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, 65082, Odessa, Ukraine. E-mail: eksvar@ukr.net

²Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya St., 2,

Odessa, 65082, Ukraine. E-mail: rek@onu.edu.ua

³Odessa National Medical University, Valikhovskiy lane, 2, Odessa, 65082,
Ukraine

ON THE STRUCTURE OF INTERACTION PRODUCTS OF SULFUR DIOXIDE WITH ETHANOLAMINES IN AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

On the basis of early findings of pH-metry and results of redox- and conductometric studies of interactions in systems sulfur dioxide — ethanolamines (Am) — water the formed products ionic structure has been established. It has been shown the «onium» sulphites formation to correspond the positions of the first maximums on the differential pH-metric titration curves as well as the hydro- and pyrosulphites formation to correspond the second minimums on the differential redoxmetric curves.

Key words: sulfur dioxide, ethanolamines, aqueous solutions, «onium» sulphites, hydro- and pyrosulphites.